

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

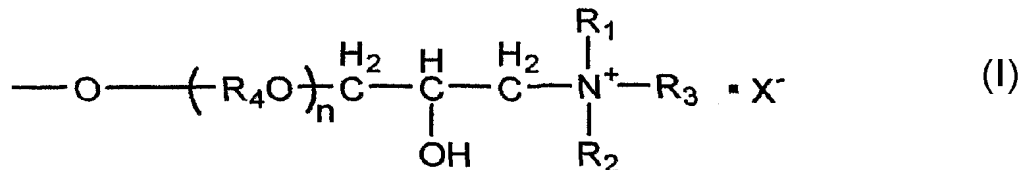
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073255 A1

- (51) 国際特許分類: C08B 37/00, A61K 7/00, 7/06 (74) 代理人: 萁 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萁特許事務所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000995
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 26 日 (26.01.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-024894 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦化学工業株式会社 (TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町 6 番 4 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武田 博光 (TAKEDA, Hiromitsu) [JP/JP]; 〒2990296 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 0 番地 東邦化学工業株式会社内 Chiba (JP). 森 芳彦 (MORI, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒2990296 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 0 番地 東邦化学工業株式会社内 Chiba (JP). 上田 裕芳 (UEDA, Hiromichi) [JP/JP]; 〒2990296 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 0 番地 東邦化学工業株式会社内 Chiba (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATION-MODIFIED PURIFIED GALACTOMANNAN POLYSACCHARIDE AND COSMETIC COMPOSITION CONTAINING THE SUBSTANCE

(54) 発明の名称: カチオン変性精製ガラクトマンナン多糖及び該物質を含む化粧品組成物



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a cationic polymer which, when incorporated in a hair treatment composition, produces an excellent conditioning effect and which, when incorporated in a body detergent composition, improves lathering and lather quality and gives a satisfactory use feeling. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A cation-modified purified galactomannan polysaccharide constituted of a main chain comprising structural units derived from mannose and side chains comprising galactose units, wherein the content of galactomannans in which the mannose/galactose proportion is 4/1 and/or 3/1 is 80% by mass or higher and part of the hydroxy groups of the polysaccharide have been replaced with a quaternary-nitrogen-containing group represented by the following chemical formula.

[続葉有]

WO 2005/073255 A1



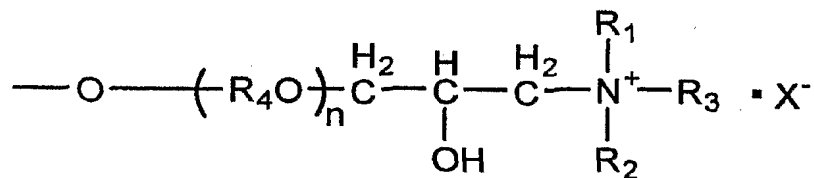
(57) 要約:

【課題】毛髪処理用組成物に配合することで、優れたコンディショニング効果を示し、ボディ用洗浄剤組成物に配合した場合には、泡立ち及び泡質の改善と、良好な使用感が得られるカチオン性ポリマーを提供する。

【解決手段】マンノースを構成単位とする主鎖に、ガラクトース単位が側鎖として構成された、マンノースとガラクトースの組成比が4対1及び／又は3対1であるガラクトマンナン含有量が80質量%以上である精製ガラクトマンナン多糖であって、該多糖の水酸基の一部が、下記化学式で表される第4級窒素含有基で置換されたカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖。

【化1】

化学式（1）



明 細 書

カチオン変性精製ガラクトマンナン多糖及び該物質を含む化粧料組成物 技術分野

[0001] 本発明は化粧料組成物に配合した場合、毛髪や皮膚に対する吸着性が良く、良好なコンディショニング効果をもたらし、乾燥後にはゴワツキ感の無い良好な仕上げ感をもたらすカチオン性ポリマーとして、特定のカチオン変性ガラクトマンナン多糖と、これを配合した化粧料組成物、特に毛髪処理用組成物に関する。

背景技術

[0002] 洗浄を目的とした毛髪処理用組成物には、洗髪、すすぎ時の毛髪の絡まり合いによる損傷や、洗髪後の感触改善の為にコンディショニング剤が配合されている。コンディショニング効果を与える物質としては、毛髪に吸着することが必須であることから、主にイオン性に基づく吸着作用を有するカチオン性ポリマーが用いられ、中でもカチオン変性セルロース誘導体、カチオン変性グアーガム、塩化ジメチルジアリルアンモニウム誘導体などが広く用いられている。例えば、特許文献1には、シャンプーや毛髪化粧料に第4級窒素含有基を導入したカチオン変性セルロース誘導体を使用する事が、特許文献2には、ガラクトマンナン多糖に属する主鎖のマンノースと側鎖のガラクトースが2対1であるグアーガムのカチオン性誘導体が、カチオン性コンディショニングポリマーとして不溶性、且つ不揮発性のシリコーンと共にシャンプー、リンス等のヘアケア製品に使用することで美髪効果が得られることが、さらに特許文献3には、ガラクトマンナン多糖としてグアーガム、ローカストビーンガムを用い、これを酵素等により分解し低分子化した後、カチオン変性したカチオン変性ガラクトマンナン多糖が、特許文献4には、ガラクトマンナン多糖としてグアーガム、ローカストビーンガムを用い、ヒドロキシアルキル変性の後にカチオン変性を行い、更に低分子化したカチオン変性ガラクトマンナン多糖が、毛髪処理組成物、及び皮膚化粧料組成物に用いられる事が示されている。

[0003] しかし、これらのカチオン変性ポリマーを用いた場合、乾燥後のゴワツキによる使用感の悪化やすすぎ時のコンディショニング効果の不足が、ガラクトマンナン多糖の主

鎖と側鎖の組成比、ヒドロキシアルキル基の有無等による構造上の違い、及び低分子化の有無に起因する粘度などの違いによって生じる。これらを改善する目的でカチオン変性ローカストビーンガム、及びカチオン変性タラガムが使用され、特許文献5にはカチオン変性ローカストビーンガムを、シャンプー、リンス等のヘアケア製品に使用した場合、カチオン変性グアーガムに比べてすすぎ時のコンディショニング効果が増し、乾燥後のきしみ感、ゴワツキ感も改善される事が示されている。さらに、非特許文献1には、そのカチオン変性ローカストビーンガムを、シャンプー、リンス等のヘアケア製品に配合した例が示されている。また、特許文献6には、カチオン変性タラガムが、シャンプー、リンス等のヘアケア製品、及び泡質や感触の改善を目的としたボディ用洗剤などの皮膚化粧料の組成物として優れていることが示されている。

[0004] 特許文献1:特公昭47-20635号公報(第5頁)

特許文献2:特開平4-364111公報(第1-6頁)

特許文献3:特開平7-173029公報(第1-7頁)

特許文献4:特許第3349219号公報(第1-6頁)

特許文献5:特開2000-103724号公報(第1-6頁)

特許文献6:特開2003-327603号公報(第1-23頁)

非特許文献1:FRAGRANCE JOURNAL 2003-10(34頁)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、ファッションの多様化によりヘアカラー、ヘアダイを使用する機会が多くなり、これに伴い毛髪が著しく損傷するため、コンディショニング剤のコンディショニング効果、特に使用時のすべり性が重要となってきた。カチオン変性セルロース誘導体や低分子化したカチオン変性ガラクトマンナン多糖、及びカチオン変性グアーガム等で見られた使用時のコンディショニング効果の不足、及び使用感の悪化を改善する目的で発明されたローカストビーンガム及びタラガムをカチオン変性した、カチオン変性ローカストビーンガム及びカチオン変性タラガムをこのような損傷毛髪に用いた場合、すすぎ時の指どおり、及び乾燥後の仕上がり感は十分満足できるものではない。また、皮膚化粧料組成物に配合した場合においても使用感は十分満足できるもの

ではなく、さらに水不溶物により外観にも課題がある。

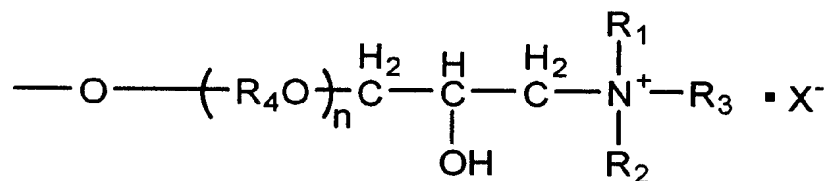
課題を解決するための手段

[0006] かかる実情において、本発明者らは従来のカチオン変性ローカストビーンガム、及びカチオン変性タラガムの毛髪処理用組成物に配合した時のぬれた髪へのすべり性を改善すると共に、乾燥後の仕上がり感を改善し、また皮膚化粧料組成物に配合した時の泡質の改善と使用後の感触を改善する化合物について鋭意検討した。その結果、粗製ガラクトマンナン多糖を精製することにより得られる、マンノースを構成単位とする主鎖に、ガラクトース単位が側鎖として構成されたガラクトマンナン多糖で、その水溶液がキサントガム及び／又はカラギーナンの水溶液とゲルを形成することのできる、マンノースとガラクトースの組成比が4対1及び／又は3対1であるガラクトマンナン含有量が80質量%以上である、ガラクトマンナン多糖(以下、精製ガラクトマンナン多糖とも記す)に、特定量の第4級窒素含有基を導入し、かつカチオン電荷量を特定範囲に調節したカチオン変性ガラクトマンナン多糖が、化粧料組成物におけるコンディショニング剤として優れた特性をもち、濡れた髪へのすべり性の改善、泡立ち及び泡質の改善、さらには感触の改善ができることを見出し、本発明品を完成するに至った。

[0007] 従って本発明は、各種毛髪処理用組成物、皮膚化粧料組成物、その他メイクアップ剤等の化粧料組成物への使用に適する、粗製ガラクトマンナン多糖を精製することにより得られる、マンノースを構成単位とする主鎖にガラクトース単位が側鎖として構成された、マンノースとガラクトースの組成比が4対1及び／又は3対1であるガラクトマンナン含有量が80質量%以上の精製ガラクトマンナン多糖であって、該精製ガラクトマンナン多糖の水酸基の一部が、下記化学式(1)で表される第4級窒素含有基で置換されており、該第4級窒素含有基由来のカチオン電荷量が0.1〜3.0meq/gであるカチオン変性ガラクトマンナン多糖(以下、カチオン変性精製ガラクトマンナン多糖とも記す)に関する。

[化1]

化学式 (1)



(式中 R_1 、 R_2 は各々炭素数1～3個のアルキル基、 R_3 は炭素数1～24のアルキル基を示し、 X^- は陰イオンを示す。 n は、 $n=0$ 又は $n=1\sim30$ を示し、 $n=1\sim30$ の時、 $(\text{R}_4\text{O})_n$ は炭素数2～4のアルキレンオキシドの重合体残基であって、単一のアルキレンオキシドからなるポリアルキレングリコール鎖及び／又は2種類以上のアルキレンオキシドからなるポリアルキレングリコール鎖を示す。)

発明の効果

[0008] 本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖は、粗製ガラクトマンナン多糖中の水不溶物が減量されたことで、シャンプー・リンスなど毛髪処理用組成物に配合した場合、使用時には毛髪に対し、従来のコンディショニング剤として用いられる、粗製ガラクトマンナン多糖中のガラクトマンナン含有量が80質量%未満のローカストビーンガム及びタラガムをカチオン変性した、カチオン変性ローカストビーンガム(以下、未精製カチオン変性ローカストビーンガムとも記す)及びカチオン変性タラガム(以下、未精製カチオン変性タラガムとも記す)と同等以上のコンディショニング効果を与えつつ、乾燥後には良好な感触が得られる。さらに、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖をボディ用洗浄剤等の皮膚化粧料組成物に配合した場合、泡立ちの改善及び泡質の向上効果と、良好な仕上がり感を与える。従って、従来品よりもより使い心地の優れた化粧料組成物を提供することが出来る。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明で用いられるガラクトマンナン多糖の一つは、マンノースを構成単位とする主鎖に、ガラクトース単位が側鎖として構成され、マンノースとガラクトースの組成比が4対1の非イオン性多糖類であり、地中海沿岸で栽培されている多年草の豆科植物である、ローカストビーン(学名 *Ceratonia Siliqua*)の種子の胚乳部分から得られ

る天然水溶性ガムであり、一般的にはローカストビーンガム(Locust bean gum)又はカロブガム(Carob gum)と呼ばれている。本発明には、ローカストビーンの種子の胚乳の部分より得られる粗製ガラクトマンナン多糖を、ガラクトマンナン含有量が80質量%以上、より好ましくは83質量%以上となるように精製したガラクトマンナン多糖を用いる。

[0010] さらに、本発明で用いられるガラクトマンナン多糖の一つは、マンノースを構成単位とする主鎖に、ガラクトース単位が側鎖として構成され、マンノースとガラクトースの組成比が3対1の非イオン性多糖類であり、南米アンデス山系に自生している豆科植物である、タラ(学名 *Caesalpinia Spinosa*)の種子の胚乳部分から得られる天然水溶性ガムであり、一般的にはタラガム(Tara gum)と呼ばれている。本発明には、タラの種子の胚乳の部分より得られる粗製ガラクトマンナン多糖を、ガラクトマンナン含有量が80質量%以上、より好ましくは83質量%以上となるように精製したガラクトマンナン多糖を用いる。

[0011] 粗製ガラクトマンナン多糖をガラクトマンナンの含有量を80質量%以上に精製する方法の一つとしては、ガラクトマンナン含有量80質量%未満の粗製ガラクトマンナン多糖(以下、未精製ガラクトマンナン多糖とも記す)を水に溶解し水溶液とし、ろ過により不純物を除去した後、ろ液を有機溶剤中で再沈殿させ、沈殿物を乾燥することで得られる。或いは、種子の外皮を含む外側部分を除去して得られた胚乳の中心部分のみを粉碎することでも得られる。このように、従来公知の方法に従って粗製ガラクトマンナン多糖の精製は行われるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

[0012] また、このマンノースとガラクトースの組成比が4対1及び3対1のローカストビーンガム及びタラガムが、同じガラクトマンナン多糖でもマンノースとガラクトースの組成比が2対1のグアーガムとは水溶液のレオロジー等が異なることは公知の事実である。

[0013] 本発明によるカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖は、粗製ガラクトマンナン多糖を精製することにより得られるガラクトマンナン含有量が80質量%以上のガラクトマンナン多糖であって、マンノースとガラクトースの組成比が4対1のガラクトマンナン多糖(以下、精製ローカストビーンガムとも記す)及び/又は3対1のガラクトマンナン多糖(以下、精製タラガムをとも記す)に、第4級窒素含有基を有するグリシジルトリアルキ

ルアンモニウム塩または、3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩を反応させることによって製造することができる。この場合、反応は適当な溶媒、好適には含水アルコール中において、アルカリの存在下で実施される。このような第4級窒素含有基の導入は、従来公知の方法に従って行うことができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。例えば、マンノースとガラクトースの組成比が4対1の精製ガラクトマンナン多糖に含まれる水酸基の一部に、炭素数2〜4のアルキレンオキサイドを付加した後、上記グリシジルトリアルキルアンモニウム塩または、3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩の第4級窒素含有基と反応させることによって、マンノースとガラクトースの組成比が4対1の本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖(以下、カチオン変性精製ローカストビーンガムとも記す)を製造することができる。また、反応時に溶媒中での精製ローカストビーンガムの凝集を防ぐため、無機塩、好適には塩化ナトリウムを添加することもできる。更に、精製ローカストビーンガムの凝集を防ぎ、分散性を良くし反応率を上げるため、反応溶媒中にアルカリ及び無機塩を添加後溶解又は分散させ、その後該精製ローカストビーンガムを添加し、溶解又は分散させた後、上記の第4級窒素含有基を導入することでも製造することができる。

[0014] 同様に、マンノースとガラクトースの組成比が3対1のガラクトマンナン多糖であって、ガラクトマンナン多糖中のガラクトマンナン含有量が80質量%以上のガラクトマンナン多糖(以下、精製タラガムとも記す)は、前述の精製ローカストビーンガムと同様の手法でカチオン変性することができ、マンノースとガラクトースの組成比が3対1である本発明品のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖(以下、カチオン変性精製タラガムとも記す)を製造することができる。

[0015] さらに、ガラクトマンナン含有量が80質量%未満の粗製ガラクトマンナン多糖を同様の手法でカチオン化した後、粉碎、分級する、或いはろ過する等の方法で外皮等の水不溶物を除去、精製することでも、本発明のガラクトマンナン含有量が80質量%以上のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を製造することができる。

[0016] またさらに、精製ローカストビーンガムと精製タラガムを混合し、前述の精製ローカストビーンガムと同様の手法でカチオン変性することでも、本発明のカチオン変性精製

ガラクトマンナン多糖を製造することができる。

- [0017] 本発明でマンノースとガラクトースの組成比が4対1のガラクトマンナン多糖である精製ローカストビーンガム、及びマンノースとガラクトースの組成比が3対1のガラクトマンナン多糖である精製タラガム中に導入する前記化学式(1)で示された第4級窒素含有基において、 R_1 、及び R_2 の具体例としては、メチル、エチル、及びプロピルが挙げられ、炭素数1〜24のアルキル基としての R_3 の具体例としては上記 R_1 、及び R_2 と同じものの他、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコシル等が挙げられる。 R_4O の具体例としては、エトキシ、プロポキシ、及びブトキシが挙げられる。また、陰イオン X^- の具体例としては、塩素イオン、臭素イオン、及び沃素イオンなどのハロゲンイオンの他、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、酢酸イオン等を挙げることができる。
- [0018] 本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖は、ガラクトマンナン含有量を80質量%以上とした精製ガラクトマンナン多糖をカチオン変性する事で、毛髪、及び皮膚への吸着能を有し、良好なすべり性を付与することから化粧品組成物の配合成分として優れたものであり、例えば、毛髪処理用組成物に配合した場合、すすぎ時の指通り、及び乾燥後の仕上がり感を改善し、また皮膚化粧品組成物、例えばボディ用洗浄剤に配合した場合には、泡質の改善と使用後の感触を改善する。従って、本発明はまた、前記、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を配合した、これらの化粧品組成物にも関する。
- [0019] 本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖の、第4級窒素含有基由来のカチオン電荷量は0.1〜3.0meq/gであるが、より好ましくは0.5〜2.5meq/gである。カチオン電荷量が0.1meq/g未満では毛髪や皮膚に対する吸着量が不十分となり、実際シャンプー、リンス、ボディ用洗浄剤等の毛髪処理組成物や皮膚化粧品組成物に配合しても効果は認められない。また、電荷量が3.0meq/gを越えるカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を、毛髪処理用組成物、及び皮膚化粧品組成物を配合した場合、使用時に泡立ちの悪化、及びべたつき感、ぬるつき感が生じ使用感を悪化させ、使用後の仕上がり感も、ごわつき感、べたつき感を生じるなど好ましくない。

[0020] なお、カチオン変性精製ガラクトマンナン多糖の第4級窒素含有基由来のカチオン電荷量とは、カチオン変性精製ガラクトマンナン多糖1gあたりに含まれる化学式(1)で示された第4級窒素含有基の当量数である。通常は第4級窒素含有基由来の窒素分をケルダール法(旧化粧品原料基準、一般試験方法、窒素定量法、第2法)により求め、測定値から算出できるが、本発明で用いられるマンノースとガラクトースの組成比が4対1及び／又は3対1の精製ガラクトマンナン多糖中には、窒素分が含まれるため、ケルダール法により求めた本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖中の窒素分から、本発明で用いるマンノースとガラクトースの組成比が4対1及び3対1の精製ガラクトマンナン多糖由来の窒素分を引いた値が、第4級窒素含有基由来の窒素分となる。具体的に説明すると、化学式(1)で示された第4級窒素含有基の R_1 、 R_2 、 R_3 はメチル、 X^- は塩素イオン、 n は、 $n=0$ の第4級窒素含有基であり、精製ローカストビーンガムをカチオン変性することで得られた本発明品の窒素分をケルダール法により測定した結果、2.16%であった場合、この物質のカチオン電荷量は以下の式にて求められる。本発明で用いられる精製ローカストビーンガム中には、通常窒素分を0.90%前後含有している。

[数1]

$$\begin{aligned} \text{カチオン電荷量(meq/g)} &= \frac{\text{第4級窒素含有基由来の窒素分 (\%) } \times 1000}{\text{窒素の原子量 (14.0) } \times 100} \\ &= (2.16 - 0.90) / 1.40 \\ &= 0.90 \end{aligned}$$

[0021] また、粗製ガラクトマンナン多糖中のガラクトマンナン含有量とは、固形分換算した、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖の原料となる天然水溶性ガムである粗製ガラクトマンナン多糖1gあたりに含まれるガラクトマンナンの質量百分率である。測定方法としては、以下の通りであるが、酵素分解後の吸光度による測定のほか、液体クロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー等によって測定することも可能である。測定方法としては、試料を約20mgを正確に量り、遠沈管に入れ、エタノール5mLを加えて85〜95℃でインキュベートした後、遠心分離する。上相と下相に分離した下相に50mM酢酸緩衝液(pH4.5)10.0mLを加えて加熱した後、40℃で12時間放

置した。その後 β -マンナーゼ20 μ Lを加え、40°Cで180分間培養する。培養後、遠心分離し、上澄み0.1mLをとり、50mM酢酸緩衝液(pH4.5)0.2mL、 α -ガラクトシターゼ20 μ Lを加える。この液を40°Cでインキュベートした後200mMトリス緩衝液2.5mLを加え、さらに β -ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(0.1g/10mL)0.1mL、ガラクトースデヒドロゲナーゼ8 μ Lを加えてさらに40°Cで60分間インキュベートし、その溶液の340nmの吸光度を測定する。得られた吸光度より次式を用いてガラクトース含有量を求める。ガラクトマンナン含有量は、ガラクトース量から、試料のマンノースとガラクトースの組成比を用いて算出する。

[数2]

〈計算式〉

$$\text{ガラクトース含有量 (\%)} = (E - E_0) \times \frac{1}{W} \times A^*$$

E: 340nmにおける吸光度(試料溶液)

E_0 : 340nmにおける吸光度(ブランク)

A^* : ガラクトース含有量への換算係数

W: 試料採取量(mg)

具体的に説明すると、日本バイオコン(株)社製ガラクトマンナン測定キットを用い、本発明品に使用する精製ローカストビーンガム中のガラクトマンナン含有量を測定した場合、検量線より求められたガラクトース含有量への換算係数 A^* が1384.6であり、ブランクの340nmにおける吸光度が0.276である時、精製ローカストビーンガムを固形分換算で17.8mg採集し、その試料溶液の340nmにおける吸光度が0.502である例では、ガラクトース含有量は17.6%となる。ローカストビーンガムはマンノースとガラクトースの組成比が4対1であるから、ガラクトマンナン含有量は88.0%となる。

[0022] 本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖は化粧品組成物の配合成分として優れたものである。例えば、毛髪処理用組成物に配合した場合、従来のガラクトマンナン含有量80質量%未満の未精製ローカストビーンガム及び未精製タラガムをカチオン変性して得られる、未精製カチオン変性ローカストビーンガム及び未精製カチ

オン変性タラガムを配合した場合に比べて、ぬれた髪に対するすべり性とコンディショニング効果が向上し、乾燥後の仕上がり感も改善される。また、未精製カチオン変性ローカストビーンガム及び未精製カチオン変性タラガム中には、天然水溶性ガムであるガラクトマンナン多糖以外の水不溶性物が多いため、皮膚化粧料組成物として使用した場合、水不溶物により感触の低下が認められるが、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を使用した場合、水不溶物が精製により減少しているため、感触が低下することはない。その上、良好な泡立ちが得られるため、皮膚化粧料組成物としても優れている。

[0023] 本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖の毛髪処理用組成物や皮膚化粧料組成物に対する配合量は、組成物全体を100質量%として、0.05〜5質量%が好ましく、0.05質量%未満ではコンディショニング効果が十分に発揮されない傾向にあり、5質量%を越えると使用時にぬるつき感、べたつき感が生じると共に、すべり性が悪化し、使用感が悪くなる傾向がある。

[0024] また、本発明の毛髪処理用組成物にはコンディショニング効果の向上の為、さらに種々のカチオン性水溶性高分子、両性水溶性高分子を併用することができるが、その配合量はカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖の毛髪に対するすべり性及びコンディショニング効果、さらには泡質などを損なわない範囲であり、組成物全体を100質量%として、5質量%以下が好ましく、これを越えると使用時にごわつき感が生じ使用感が悪くなると共に、毛髪に対するすべり性も悪化する傾向にある。さらに、皮膚化粧料組成物に於いては、ぬるつき感が生じ、使用感が悪くなる。

[0025] 配合されるカチオン性水溶性高分子、両性水溶性高分子としては、下記のようなものが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

[0026] カチオン性水溶性高分子の例としては、第4級窒素変性ポリサッカライド(カチオン変性ヒドロキシエチルセルロース、カチオン変性グアーガム、カチオン変性デンプン、カチオン変性タマリンドガム、カチオン変性フェヌグreekガム等)、塩化ジメチルジアリルアンモニウム誘導体(塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体、ポリ塩化ジメチルメチレンピペリジニウム等)、ビニルピロリドン誘導体(ビニルピロリドン・ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体塩、ビニルピロリドン・メタクリルアミドブ

ロピルトリメチルアンモニウムクロライド共重合体、ビニルピロリドン・塩化メチルビニルイミダゾリウム共重合体等)、メタクリル酸誘導体(メタクリロイルエチルジメチルベタイン・塩化メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム・メタクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、メタクリロイルエチルジメチルベタイン・塩化メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム・メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール共重合体等)等が挙げられる。

[0027] 両性水溶性高分子の例としては、両性化デンプン、塩化ジメチルジアリルアンモニウム誘導体(アクリルアミド・アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体、アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体等)、メタクリル酸誘導体(ポリメタクリロイルエチルジメチルベタイン、N-メタクリロイルオキシエチルN,N-ジメチルアンモニウム- α -メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキル共重合体等)等が挙げられる。

[0028] 上述のように、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を公知の処方により処方系内に所要量配合することで本発明の化粧料が得られるが、化粧料中の他の成分は特に限定されず、化粧料に一般に用いられる成分を任意成分として配合することが可能である。配合可能な他の成分を下記に例示する。

[0029] アニオン界面活性剤としては、アルキル(炭素数8-24)硫酸塩、アルキル(炭素数8-24)エーテル硫酸塩、アルキル(炭素数8-24)ベンゼンスルホン酸塩、アルキル(炭素数8-24)リン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキル(炭素数8-24)エーテルリン酸塩、アルキル(炭素数8-24)スルホコハク酸塩、ポリオキシアルキレンアルキル(炭素数8-24)エーテルスルホコハク酸塩、アシル(炭素数8-24)化アラニン塩、アシル(炭素数8-24)化N-メチル- β -アラニン塩、アシル(炭素数8-24)化グルタミン酸塩、アシル(炭素数8-24)化イセチオン酸塩、アシル(炭素数8-24)化サルコシン酸塩、アシル(炭素数8-24)化タウリン塩、アシル(炭素数8-24)化メチルタウリン塩、 α -スルホ脂肪酸エステル塩、エーテルカルボン酸塩、ポリオキシアルキレン脂肪酸モノエタノールアミド硫酸塩、長鎖(炭素数8-24)カルボン酸塩等が挙げられる。

[0030] ノニオン界面活性剤としては、アルカノールアミド、グリセリン脂肪酸エステル、ポリ

オキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビット脂肪酸エステル、ソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、テトラポリオキシアルキレンエチレンジアミン縮合物類、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸アミド、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンヒマシ油誘導体、ポリオキシアルキレン硬化ヒマシ油誘導体、アルキルポリグリコシド、ポリグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。

[0031] 両性界面活性剤としては、アルキル(炭素数8〜24)アミドプロピルベタイン、アルキル(炭素数8〜24)カルボキシベタイン、アルキル(炭素数8〜24)スルホベタイン、アルキル(炭素数8〜24)ヒドロキシスルホベタイン、アルキル(炭素数8〜24)アミドプロピルヒドロキシスルホベタイン、アルキル(炭素数8〜24)ヒドロキシホスホベタイン、アルキル(炭素数8〜24)アミノカルボン酸塩、アルキル(炭素数8〜24)アンホ酢酸ナトリウム、アルキル(炭素数8〜24)アミノオキシド、3級窒素、及び4級窒素を含むアルキル(炭素数8〜24)リン酸エステル等が挙げられる。

[0032] また本発明の毛髪処理用組成物や皮膚化粧品組成物に配合されるカチオン性、両性水溶性高分子以外にも、粘度調整、及びスタイリング時の使用性をある程度改善するなどの目的によりアニオン性、ノニオン性高分子を、本発明の効果を損なわない範囲でさらに配合することができ、例えば下記のようなものが挙げられる。

[0033] アニオン性高分子の例としては、アクリル酸誘導体(ポリアクリル酸及びその塩、アクリル酸・アクリルアミド・アクリル酸エチル共重合体及びその塩等)、メタクリル酸誘導体(ポリメタクリル酸及びその塩、メタクリル酸・アクリルアミド・ジアセトンアクリルアミド・アクリル酸アルキルエステル・メタクリル酸アルキルエステル共重合体及びその塩等)、クロトン酸誘導体(酢酸ビニル・クロトン酸共重合体等)、マレイン酸誘導体(無水マレイン酸・ジイソブチレン共重合体、イソブチレン・マレイン酸共重合体等)、ポリグルタミン酸及びその塩、ヒアルロン酸及びその塩、カルボキシメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー等が挙げられる。

- [0034] ノニオン性高分子の例としては、アクリル酸誘導体(アクリル酸ヒドロキシエチル・アクリル酸メトキシエチル共重合体、ポリアクリル酸アミド等)、ビニルピロリドン誘導体(ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体等)、ポリオキシアルキレングリコール誘導体(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)、セルロース誘導体(メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリサッカライド及びその誘導体(グアーガム、ローカストビーングラム、タラガム、フェヌグreekガム、デキストラン等)等が挙げられる。
- [0035] さらに別の態様において、本発明の毛髪処理用組成物及び皮膚化粧品組成物に、アミドアミン化合物を有機酸及び／または無機酸等の中和剤で完全中和または部分中和したアミドアミン化合物の有機酸塩及び／または無機酸塩とさらに、高級脂肪酸及び／または高級アルコールを添加することで、コンディショニング効果を向上することができる。その配合量はアミドアミン化合物として組成物全体を100質量%として、5質量%以下が好ましく、これを越えると、使用後の感触が重くなったり、ぬるつきを生じたりと、使用感が悪くなる。
- [0036] また更に、本発明の毛髪処理用組成物及び皮膚化粧品組成物に、シリコーン(メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、高重合度メチルポリシロキサン、環状ポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン等)を添加することで、コンディショニング効果を向上することができる。その配合量はシリコーンとして組成物全体を100質量%として、5質量%以下が好ましく、これを越えると、使用後の感触が重くなったり、ぬるつきを生じたりと、使用感が悪くなるばかりか、組成物の安定性も悪化する。
- [0037] 本発明の毛髪処理用組成物及び皮膚化粧品組成物に配合されるその他の成分としては、カチオン界面活性剤(アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、塩化ベンゼトニウム、塩化ベンザルコニウム等)、可溶化剤(エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等)、ワックス類(カルナバロウ、キャンデリラロウ等)、炭化水素油(流動パラフィン、スクワラン、オリーブ油、ホホバ油等)、保湿剤(グリセリン、トレハロース、ソルビトール、マルチトール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブチレ

ングリコール、ヒアルロン酸Na等)、エステル類(ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸-2-ヘキシルデシル、トリミリスチン酸グリセリン、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸-2-ヘプチルウンデシル、パルミチン酸-2-ヘキシルデシル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソセチル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、セトステアリルアルコール、オクタン酸セチル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、イソステアリン酸イソセチル、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、オレイン酸デシル、オレイン酸オイル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸エチル、酢酸ブチル酢酸アミル、酢酸ラノリン、2-エチルヘキサノ酸セチル、2-エチルヘキシルパルミテート、ジ-2-エチルヘキシル酸エチレングリコール、トリ-2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ペンタエリスリトール、セチル-2-エチルヘキサノエート、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸-2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸-2-ヘキシルデシル、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、アセトグリセライド、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジイソプロピル、コハク酸-2-エチルヘキシル、クエン酸トリエチル、エチルラウレート、ミンク油脂肪酸エチル等)、酸化防止剤(トコフェロール、BHT等)、高級アルコール、高級脂肪酸(ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ウンデシレン酸、トール油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、パーム脂肪酸、パーム核脂肪酸、リノール酸、リノレイン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸等)、アミノ酸類(アルギニン、グルタミン酸等)、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体、メトキシ桂皮酸誘導体等)、パール化剤(脂肪酸エチレングリコール等)、懸濁剤(ポリスチレン乳化物等)、増粘剤、金属封鎖剤(エデト酸塩等)、pH調整剤、殺菌剤、防腐剤、育毛剤、ビタミン類、抗炎症剤、色素、香料、起泡増進剤等が挙げられる。

[0038] 上述の本発明にかかる化粧料組成物の剤型は限定されず任意の剤型を取ることが

でき、さらに上記(必須)成分の他に本発明の効果を損なわない範囲で、その剤型によって通常当該化粧品組成物に配合される各種成分を加え常法により製造することができるが、中でも毛髪処理用組成物として好ましく使用できる。剤型としては、シャンプー、リンス、コンディショナー、ヘアワックス、ヘアローション、ヘアミスト等が挙げられ、いずれも、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のすべり性とコンディショニング効果の改善、使用後の仕上がり感の向上、泡質の改善等の効果を利用したものである。また、使用感触向上効果から、ボディ用洗浄剤、洗顔料、ローションへの利用も可能であり、酸性染毛料、酸化染毛料、パーマ剤等へ配合することも可能である。また、使用部位や使用場面に合わせて、固体、粉体、液体、ジェル、クリーム、エアゾール、フォームなど様々な態様をとることが可能である。

実施例

[0039] 以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。特に指定のない限り、配合量は質量%で示す。

[0040] [カチオン変性精製ガラクトマンナン多糖の製造]

実施例1

48質量%の水酸化ナトリウム水溶液11.8gを50容量%のイソプロパノール水溶液900mLに添加した後、ガラクトマンナン含有量83質量%の精製ローカストビーンガム162gを徐々に添加し分散させた。次に80質量%グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド(以下GTAとも記す)水溶液65.5gを加え、加温し50℃で3時間反応させた。反応終了後35%塩酸14.0gを50容量%のイソプロパノール水溶液1500mLで希釈し、中和に使用した。室温で1時間中和後、メタノール1800mLに反応液を注ぎ、反応生成物を沈殿させ、濾別した。得られた沈殿物をメタノール水溶液にて洗浄した後、反応生成物を減圧下で乾燥した。このようにして得られたカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のカチオン電荷量は0.95meq/gであった。この結果を表1に示した(表1中、試料番号1)。

[0041] 同様に添加するGTAの量を変えることでカチオン電荷量の異なるカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を合成した。この結果を表1中に示した(表1中、試料番号2、3)。

[0042] 実施例2

ガラクトマンナン含有量88質量%の精製ローカストビーンガム162gを、55容量%のイソプロパノール水溶液900mLに分散させ、48質量%の水酸化ナトリウム水溶液48.3gを添加した。次に3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルジメチルモノラウリルアンモニウムクロライド142.8gを加え、加温し50℃で3時間反応させた。反応終了後35%塩酸14.0gを70容量%のイソプロパノール水溶液1500mLで希釈し、中和に使用した。室温で1時間中和後、メタノール1800mLに反応液を注ぎ、反応生成物を沈殿させ、濾別した。得られた沈殿物をメタノール水溶液にて洗浄した後、反応生成物を減圧下で乾燥した。このようにして得られたカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のカチオン電荷量は0.75meq/gであった。この結果を表1中に示した(表1中、試料番号4)。

[0043] 実施例3

加圧密閉容器内に実施例1で用いた精製ローカストビーンガム162gを、80容量%のイソプロパノール水溶液900mLに分散させ、48質量%の水酸化ナトリウム水溶液11.8gを添加した。次にエチレンオキサイド66g、プロピレンオキサイド240gを加え、加温し70℃で3時間、加圧密閉下で反応させた。反応終了後解圧し、50℃まで冷却する。冷却後、80質量%GTA水溶液150gを加え、50℃で3時間反応させる。反応終了後35%塩酸14.0gを70容量%のイソプロパノール水溶液1500mLで希釈し、中和に使用した。室温で1時間中和後、メタノール800mLに反応液を注ぎ、反応生成物を沈殿させ、濾別した。得られた沈殿物をメタノール水溶液にて洗浄した後、反応生成物を減圧下で乾燥した。このようにして得られたカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のカチオン電荷量は0.83meq/gであった。この結果を表1中に示した(表1中、試料番号5)。

[0044] 実施例4

48質量%の水酸化ナトリウム水溶液11.8gを、50容量%のイソプロパノール水溶液900mLに添加した後、ガラクトマンナン含有量97質量%の精製ローカストビーンガム162gを徐々に添加し分散させた。次に80質量%GTA水溶液77.2gを加え、加温し50℃で3時間反応させた。反応終了後35%塩酸14.0gを50容量%のイソプ

ロパノール水溶液1500mLで希釈し、中和に使用した。室温で1時間中和後、メタノール1800mLに反応液を注ぎ、反応生成物を沈殿させ、濾別した。得られた沈殿物をメタノール水溶液にて洗浄した後、反応生成物を減圧下で乾燥した。このようにして得られたカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のカチオン電荷量は1.06meq/gであった。この結果を表1中に示した(表1中、試料番号6)。

[0045] 実施例5

48質量%の水酸化ナトリウム水溶液8.8g及び塩化ナトリウム3.0gを、70容量%のイソプロパノール水溶液900mLに添加した後、ガラクトマンナン含有量84質量%の精製タラガム162gを徐々に添加し分散させた。次に80質量%GTA水溶液44.1gを加え、加温し50℃で3時間反応させた。反応終了後35%塩酸14.0gを60容量%のイソプロパノール水溶液1500mLで希釈し、中和に使用した。室温で1時間中和後、メタノール1800mLに反応液を注ぎ、反応生成物を沈殿させ、濾別した。得られた沈殿物をメタノール水溶液にて洗浄した後、反応生成物を減圧下で乾燥した。このようにして得られたカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のカチオン電荷量は0.80meq/gであった。この結果を表1中に示した(表1中、試料番号7)。

[0046] 同様に添加するGTAの量を変えることで電荷量の異なるカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を合成した。この結果を表1中に示した(表1中、試料番号8、9)。

[0047] 例1

本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖と比較するために、実施例1の方法に準じ、添加するGTAの量を変えることでカチオン電荷量の異なるカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を合成した。この結果を表1中に示した(表1中、試料番号10、11)。

[0048] 比較例1

本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖と比較するために、粗製ガラクトマンナン多糖中のガラクトマンナン含有量が80質量%未満のガラクトマンナン多糖を用いて未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を合成した。粗製ガラクトマンナン多糖中のガラクトマンナン含有量が74質量%の未精製ローカストビーンガムを実施例1の方法に準じてカチオン変性した。得られた未精製カチオン変性ガラクトマンナン多

糖のカチオン電荷量は0.91meq/gであった。一方、粗製ガラクトマンナン多糖中のガラクトマンナン含有量が76質量%の未精製タラガムを実施例5の方法に準じてカチオン変性した。得られた未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖のカチオン電荷量は0.88meq/gであった。この結果を表1中に示した(表1中、試料番号12、13)。

[0049] [表1]

表1 カチオン電荷量

試料番号	電荷量 (meq/g)	ガラクトマン ナン含有量	合成方法	多糖の種類
1	0.95	83 質量%	実施例 1	精製ローカストビーンガム
2	0.42	83 質量%	実施例 1	精製ローカストビーンガム
3	2.48	83 質量%	実施例 1	精製ローカストビーンガム
4	0.75	88 質量%	実施例 2	精製ローカストビーンガム
5	0.83	83 質量%	実施例 3	精製ローカストビーンガム
6	1.06	97 質量%	実施例 4	精製ローカストビーンガム
7	0.80	84 質量%	実施例 5	精製タラガム
8	1.25	84 質量%	実施例 5	精製タラガム
9	2.61	84 質量%	実施例 5	精製タラガム
10	0.05	83 質量%	例 1	精製ローカストビーンガム
11	4.10	83 質量%	例 1	精製ローカストビーンガム
12	0.91	74 質量%	比較例 1	未精製ローカストビーンガム
13	0.88	76 質量%	比較例 1	未精製タラガム

[0050] [カチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を配合した各化粧料の製造と評価]

実施例6 毛髪に対するすべり性(その1)

カチオン変性精製ガラクトマンナン多糖の毛髪に対するすべり性を洗い流し製品で確認した。

〈洗い流し製品の調製〉

6-a

実施例1、2、及び5で得たカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を用いて表2中の(A)に示した組成のシャンプーを調製した。表2中の(A)の成分(12)を80℃に加熱し、成分(1)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分(5)〜(7)を加えて攪拌して均一とし、30〜40℃で成分(8)〜(11)を加え均一に混合した。こうして表2の(A)に示した組成のシャンプーを各々調製し、試料番号1の精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を配合したものを本発明品の処方S1、試

料番号4の精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を配合したものを本発明品の処方S2、試料番号7の精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を配合したものを本発明品の処方S3とした。

[0051] 6-b

実施例1で得た試料番号1の精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を用い、さらにカチオン性水溶性高分子としてエチレンオキサイド平均付加モル数1.8、窒素含有率1.8質量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース(カチナールHC-100;東邦化学工業(株)社製)と、両性水溶性高子としてN-メタクリロイルオキシエチルN,N-ジメチルアンモニウム- α -メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキル共重合体(Yukaformer SM;三菱化学株式会社製)の両方を含む、表2の(B)に示した組成のシャンプーを調製した。表2中の(B)の成分(12)を80℃に加熱し成分(1)及び(3)、(4)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分(5)〜(7)を加えて攪拌して均一とし、30〜40℃で成分(8)〜(11)を加え均一に混合し、こうして表2の(B)に示した組成のシャンプーを調製し、本発明品の処方S4とした。

[0052] 6-c(比較品の調製)

本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のシャンプーにおける効果を比較するため、比較例1で得た未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を用いて表2中の(c)に示した組成の比較品シャンプーを各々調製した。表2中の比較品(c)の成分(12)を80℃に加熱し、成分(2)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分(5)〜(7)を加えて攪拌して均一とし、30〜40℃で成分(8)〜(11)を加え均一に混合した。試料番号12の未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を配合したものを比較品C1、試料番号13の未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を配合したものを比較品C2とした。

[0053] [表2]

表 2 洗い流し製品(シャンプー)処方

配合成分		配合比(%、固形分換算)		(A)	(B)	比較品(C)
(1)	本発明品(試料番号 1、4、7)			0.3		0
(2)	比較品(試料番号 12、13)			0		0.3
(3)	カチオン性水溶性高分子(カチナール HC-100)			0	0.3	0
(4)	両性水溶性高分子(Yukaformer SM)			0	0.2	0
(5)	ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル 硫酸ナトリウム			9.0		9.0
(6)	ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルベタイン			4.5		4.5
(7)	ヤシ油脂脂肪酸モノエタノールアミド			2.5		2.5
(8)	エデト酸ナトリウム			0.1		0.1
(10)	安息香酸ナトリウム			0.1		0.1
(11)	クエン酸水溶液(pH調整用;pH 5.5~6.0)			適量		適量
(12)	蒸留水			残量		残量

[0054] (評価)

上記6-a~6-bで調製した、各々の本発明品の処方S1~S4のシャンプーの5%水溶液に、毛髪ストランド((株)ビューラックス社製、根元揃え人毛、長さ60mm、幅40mm)を浸漬し、シャンプーを十分に洗い落とした後、この濡れたままの毛髪について摩擦感テスター(カトーテック(株)社製、KES-SE)により動摩擦係数を測定し、すべり性の評価とした。この評価結果を表3に示した。さらに6-cで調製した、比較品C1及びC2のシャンプーについても、同様に毛髪ストランドを浸漬し、シャンプーを十分に洗い落とした後、濡れたままの毛髪ストランドの動摩擦係数を摩擦感テスターにより測定し、すべり性の評価をとした。この結果を表3中に示した。

[0055] 先述の6-a~6-cで調製した、各々の本発明品の処方S1~S4のシャンプーと、比較品C1及びC2のシャンプーについて、10名のテスターにより洗髪後の指通り試験を以下の方法にて行った。本発明品の処方S1~S4のシャンプー、及び比較品C1及びC2のシャンプーを用いて洗髪、すすぎを行い、すすぎ時の指通りを確認した。指通りが良好であるとしたテスターの人数により次の基準で評価し、その結果を表3中に示した。

- ・指通りが良いと感じたテスターが8名以上・・・◎
- ・指通りが良いと感じたテスターが6~7名・・・○
- ・指通りが良いと感じたテスターが4~5名・・・△
- ・指通りが良いと感じたテスターが4名未満・・・×

[0056] [表3]

表3 洗い流し製品(シャンプー)処方におけるすべり性の比較

	本発明品の処方				比較品	
	S1	S2	S3	S4	C1	C2
使用した カチオン性ポ リマー	試料番号 1	試料番号 4	試料番号 7	試料番号 1 + カチナルHC-100 + Yukaformer SM	試料番号 12	試料番号 13
動摩擦係数	0.39	0.38	0.35	0.35	0.46	0.47
指通り	◎	◎	◎	◎	○	△

[0057] 表3の結果から、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を配合したシャンプーは、従来の未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を配合したものよりも、濡れた髪の毛の動摩擦係数を低下させるということが確認された。このことは官能評価でも現れ、洗髪後の指通りも未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を配合したシャンプーよりも、本発明品を配合したものが優れた指通りを示すことが確認された。また、カチオン性水溶性高分子、両性水溶性高分子を併用した系でも、その効果は失われないことが確認された。よって、ガラクトマンナン含有量が80質量%以上の精製ガラクトマンナン多糖をカチオン変性させることで、すべり性が向上することが確認された。また、毛髪に対するすべり性の向上が認められることから、ボディ用洗浄剤、洗顔料等の皮膚化粧料に対する感触改善も期待できる。

[0058] 実施例7 毛髪に対するすべり性(その2)

(評価)

実施例6で調製した、各々の本発明品の処方S1～S4のシャンプーと比較品C1及びC2のシャンプーを用い、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖の損傷した毛髪に対するすべり性付与効果を、洗い流し製品で確認した。実施例6の試験に使用したものと同様の毛髪ストランドを6% H_2O_2 と3%アンモニア水の2:1混合液(w/w)のブリーチ剤に、浴比1:100(毛髪ストランド:溶液重量)、40℃の条件下で60分間浸漬した。温水で洗浄後、ドライヤー乾燥した。このブリーチ処理により得られた損傷の著しい毛髪ストランドを、先述の6-a～6-bで調製した本発明品の処方S1～S4のシャンプーの5%水溶液にそれぞれ浸漬し、シャンプーを十分に洗い落とし

た後、この濡れたままの毛髪ストランドの動摩擦係数を摩擦感テスターにより測定し、すべり性の評価とした。この評価結果を表4に示した。さらに、6-cで調製した比較品C1及びC2のシャンプーについても同様にブリーチ処理を行った毛髪ストランドを浸漬し、シャンプーを十分に洗い落とした後、濡れたままの毛髪ストランドについて摩擦感テスターによるすべり性の評価を実施し、結果を表4中に示した。

[0059] [表4]

使用した カチオン性 ポリマー	本発明品の処方				比較品	
	S1	S2	S3	S4	C1	C2
	試料番号 1	試料番号 4	試料番号 7	試料番号 1 + カチナル HC-100 + Yukaformer SM	試料番号 12	試料番号 13
動摩擦係数	0.42	0.41	0.38	0.39	0.58	0.57

[0060] 表4の結果から、損傷毛髪においても、ガラクトマンナン含有量が80質量%以上の精製ガラクトマンナン多糖をカチオン変性させて得られるカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を配合した処方では、未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を配合したものよりも、濡れた損傷毛髪に対するすべり性の向上効果が優れているということが確認され、更に、実施例6でのブリーチ未処理の健常毛髪で評価した場合よりも、動摩擦係数の差が大きくなっていることから、本発明品の損傷毛髪での有用性が確認された。

[0061] 実施例8 泡立ち試験

実施例6の6-a～6-bで調製した、各々の本発明品の処方S1～S4のシャンプーを用いて泡立ちについて測定を行った。比較のため、6-cで調製した、比較品C1及びC2のシャンプーについても同様に泡立ちを測定した。

測定方法は、本発明品の処方S1～S4のシャンプーと比較品C1及びC2のシャンプーのそれぞれ1.5%水溶液を調製し、調製したそれぞれの水溶液175mLを市販のジューサーミキサーに入れ攪拌し泡立て、この時の泡の量を測定した。この結果を表5に示した。

[0062] [表5]

表 5 泡立ち試験結果 (mL)						
使用した カチオン性 ポリマー	本発明品の処方				比較品	
	S1	S2	S3	S4	C1	C2
	試料番号 1	試料番号 4	試料番号 7	試料番号 1 + カチナル HC-100 + Yukaformer SM	試料番号 12	試料番号 13
1.5 %水溶液	1180	1170	1190	1190	1140	1150

[0063] 表5の結果から、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖は、従来の未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖に比べ、泡立ちが優れることが証明された。よって、本発明品はシャンプー、ボディ用洗浄剤、洗顔料等の泡立ちを有する化粧料組成物に配合した場合、泡立ちの改善が期待できる。

[0064] 以下、健常毛髪、及び損傷毛髪に対するカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖によって得られるすべり性の改善、良好な泡立ち性能、及び感触の向上を、剤型の異なる化粧料組成物それぞれにおいてさらに確認した。

[0065] ヘアシャンプー

(調製)

実施例9

9-a

実施例1〜5で得た本発明の試料番号1〜9のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を用いて表6の(A)に示した組成のシャンプーを調製した。表6中の(A)の成分(14)を65℃に加熱し成分(1)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め(5)〜(10)を加えて攪拌して均一とし、さらに30〜40℃で成分(11)〜(13)を加え均一に混合した。こうして表1中の試料番号1〜9に対応するカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を配合した表6の(A)に示した組成のシャンプーを各々調製し、表1中の試料番号1〜9を含むシャンプーを順に、本発明品の処方1〜9とした。

[0066] 9-b

実施例1で得た試料番号1のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を用い、さらにカチオン性水溶性高分子Aとしてエチレンオキサイド平均付加モル数1.8、窒素含有率1.8質量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース(カチナールHC-100; 東邦化学工業(株)社製)を含む、表6の(B)に示した組成のシャンプーを調製した。表6中の(B)の成分(14)を65℃に加熱し、成分(1)、及び(3)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分(5)〜(10)を加えて攪拌して均一とし、さらに30〜40℃で成分(11)〜(13)を加え均一に混合し、得られたシャンプーを本発明品の処方10とした。

[0067] 9-c

上記カチオン性水溶性高分子Aの代わりにカチオン性水溶性高分子Bとして塩化ジアルリジメチルアンモニウム・アクリルアミド共重合体(Merquat 550; NALCO社製)を含む表6の(C)に示した組成のシャンプーを同様に調製し、これを本発明品の処方11とした。

[0068] 9-d

実施例1で得た試料番号1のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を用い、さらに両性水溶性高分子としてN-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウム- α -メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキル共重合体(Yukaformer SM; 三菱化学株式会社製)を含む、表6の(D)に示した組成のシャンプーを調製した。表6中の(D)の成分(14)を65℃に加熱し成分(1)、及び(4)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分(5)〜(10)を加えて攪拌して均一とし、さらに30〜40℃で成分(11)〜(13)を加え均一に混合し、得られたシャンプーを本発明品の処方12とした。

[0069] 9-e

実施例1で得た試料番号1のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を用いてカチオン性水溶性高分子、両性水溶性高子を含む、表6の(E)に示した組成のシャンプーを調製した。表6中の(E)の成分(14)を65℃に加熱し成分(1)、及び(3)、(4)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分(5)〜(10)を加えて攪拌して均一とし、30〜40℃で成分(11)〜(13)を加え均一に混合し、得

られたシャンプーを本発明品の処方13とした。

[0070] 9-f(比較品の調製)

本発明によるカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のシャンプーにおけるその効果を比較するため、例1で得たカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖、すなわち表1中の試料番号10及び11を用いて表6の比較品(G)に示した組成のシャンプーを調製した。表6中の比較品(G)の成分(14)を65℃に加熱し成分(2)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させた。溶解を確認した後、加熱を止め成分(5)ー(10)を加えて攪拌して均一とし、30ー40℃で成分(11)ー(13)を加え均一に混合し、得られたシャンプーをそれぞれ比較品1及び2とした。

[0071] 9-g(比較品の調製)

さらに効果を比較する為、上記9-fにおけるカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖の代わりに、比較例1で得た、ガラクトマンナン含有量が80質量%未満の未精製ガラクトマンナン多糖をカチオン変性した、未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖、すなわち表1中の試料番号12及び13を用いて、表6の比較品(G)に示した組成のシャンプーを9-fと同様に調製し、それぞれを比較品3及び4とした。

[0072] [表6]

表6 シャンプー処方

配合成分		配合比(%、固形分換算)					標準品 (F)	比較品 (G)
(A)	(B)	(C)	(D)	(E)				
(1)	本発明品 (試料番号 1~5)					0.6	0	0
(2)	比較品 (試料番号 10~13)					0	0	0.6
(3)	カチオン性水溶性高分子 A (カチナール HC-100)	0	0.4	0	0	0.2	0	0
	カチオン性水溶性高分子 B (マーコート 550)	0	0	0.4	0	0	0	0
(4)	両性水溶性高分子 (Yukaformer SM)	0	0	0	0.4	0.2	0	0
(5)	ポリオキシエチレン (1.5) ラウリルエーテル 硫酸トリエタノールアミン	6.0					6.0	6.0
(6)	ポリオキシエチレン (3) ラウリルエーテル 硫酸ナトリウム	3.0					3.0	3.0
(7)	ヤシ油脂肪酸 アミドプロピルベタイン	4.5					4.5	4.5
(8)	ヤシ油脂肪酸 モノエタノールアミド	2.5					2.5	2.5
(9)	ジプロピレングリコール	3.0					3.0	3.0
(10)	ジステアリン酸 エチレングリコール	1.0					1.0	1.0
(11)	エデト酸ナトリウム	0.1					0.1	0.1
(12)	安息香酸ナトリウム	0.1					0.1	0.1
(13)	クエン酸水溶液 (pH 調整用 ; pH 5.5~6.0)	適量					適量	適量
(14)	蒸留水	残量					残量	残量

[0073] 9-h(比較品の調製)

さらに他のカチオン性ポリマーとその効果を比較する為、上記9-fにおける未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖の代わりに、同じガラクトマンナン多糖であってもマンノースとガラクトースの組成比が2対1のグアーガムをカチオン変性した、窒素含有率1.9質量%のカチオン変性グアーガム(カチナールCG-100;東邦化学工業(株)社製)を用い、表6の比較品(G)に示した組成のシャンプーを9-fと同様に調製し、これを比較品5とした。

[0074] (評価)

実施例10

上記9-a~9-eで調製した各々のシャンプー、すなわち本発明品の処方1~13について10名のテスターにより次に示した項目の性能評価を実施した。性能評価方法は、成分にカチオン性ポリマー等を含まない表6の標準品(F)に示される組成のシャ

ンプーと、それぞれ評価すべき対象のシャンプーとを使用し、洗髪時の使用感、乾燥後の使用感を、標準品(F)を基準にして、

- ・洗髪時の泡立ち
- ・使用時のすべり性(指通り、及び髪の手触り)
- ・使用後(乾いた髪)の櫛通り感

について比較し、下記表7に示す方法にて数値化し、それぞれの項目について10名のテスターの評価値を合計した。この評価結果を表8に示した。尚、上記標準品(F)は表6の標準品(F)中の成分(14)を65℃に加熱した後、成分(5)～(10)を加え攪拌して均一とした後、冷却し30～40℃で成分(11)～(13)を加え均一に混合して調製した。

[0075] 比較例2

上記9-f～9-hで調製した各々のシャンプー、比較品1～5について、実施例10と同様に性能評価を実施し、その結果を表8中に示した。

[0076] [表7]

表7 評価項目

	評価項目			
	使用時			使用後
点数	泡立ち	洗髪時の指通り	濡れた髪の手触り	櫛通りの良さ
+ 2	多い	良い	滑らか	良い
+ 1	やや多い	やや良い	やや滑らか	やや良い
0	同等	同等	同等	同等
- 1	やや少ない	やや悪い	ややべたつく	やや悪い
- 2	少ない	悪い	べたつく	悪い

[0077] [表8]

表8 シャンプー性能 評価結果

		使用したカチオン性ポリマー	使用時			使用後
			泡立ち	洗髪時の指通り	濡れた髪の手触り	櫛通りの良さ
本発明品の処方	1	試料番号 1	16	17	16	15
	2	試料番号 2	16	15	15	15
	3	試料番号 3	16	16	15	14
	4	試料番号 4	15	17	17	16
	5	試料番号 5	16	16	16	14
	6	試料番号 6	17	17	17	15
	7	試料番号 7	17	16	16	16
	8	試料番号 8	17	17	16	15
	9	試料番号 9	15	16	16	15
	10	カチナール HC-100	17	17	17	16
	11	Merquat 550	17	16	16	17
	12	Yukaformer SM	16	16	16	16
	13	カチナール HC-100 及び Yukaformer SM	17	17	16	16
比較品	1	試料番号 10	5	-10	-8	1
	2	試料番号 11	-2	-7	-6	-6
	3	試料番号 12	9	10	10	10
	4	試料番号 13	10	11	9	9
	5	カチナール CG-100	8	11	9	5

[0078] 表8の結果から、精製ガラクトマンナン多糖をカチオン変性させた、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖をシャンプーに用いた場合、洗髪時の泡立ちと、使用時の指通り及び手触りなどのコンディショニング効果に優れ、乾燥後は櫛通りなどのコンディショニング効果に優れることが確認された。

[0079] また、未精製のガラクトマンナン多糖をカチオン変性した試料番号12及び13を含む比較品3及び4では、洗浄時の指通り等のコンディショニング効果が本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖と比較し劣り、乾燥後のすべり性、仕上がり感も乏しく、このことからガラクトマンナン含有量80質量%以上の精製ガラクトマンナン多糖をカチオン変性した、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖によって性能が改善される事が示された。さらに、配合成分としてカチオン性水溶性高分子(カチナ

ールHC-100、Merquat 550等)及び／又は両性水溶性高分子(Yukaformer SM等)を併用することにより、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のもつ性能を損なうこと無く、コンディショニング効果が向上することが確認された。本発明品を含むシャンプーの性能は、従来よりコンディショニング剤として用いられる、マンノースとガラクトースの組成比が2対1のガラクトマンナン多糖をカチオン変性したカチオン性ポリマー(カチオン変性グアーガム:カチナールCG-100)を含む比較品5と比較すると、使用時、使用後ともに勝り、従来のコンディショニング剤には無い、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のもつ洗髪時のすべり性、及び乾燥後の仕上がり感が得られることが確認された。

[0080] (配合例1〜5)

以下に、シャンプーへの本発明の好適な配合例を示す。

[表9]

表9 配合例1 シャンプー(1)

配合成分	配合量(%)
ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	6.0
ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム	3.0
ラウロアンホ酢酸ナトリウム	3.0
ラウリン酸プロピレングリコール	0.9
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	1.0
ポリオキシエチレン(4)アルキル(C12〜14)スルホコハク酸 二ナトリウム	2.0
カチオン化セルロース	0.5
本発明品(試料番号2)	0.2
プロピレングリコール	0.3
塩化ナトリウム	0.5
安息香酸ナトリウム	0.3
エデト酸2ナトリウム	0.05
精製水	残量
香料	0.3

精製水を70℃に加熱し、他成分を加え均一に溶解した後、冷却した。

[0081] [表10]

表 10 配合例 2 シャンプー (2)

配合成分	配合量(%)
ジステアリン酸エチレングリコール	2.0
ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム	8.0
パーム核油脂肪酸アミドプロピルベタイン	5.0
本発明品(試料番号 1)	0.5
ラウリルヒドロキシスルホベタイン	1.5
ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド	3.0
ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド	0.3
クエン酸	0.55
塩化ナトリウム	1.2
フェノキシエタノール	0.1
香料、色素、防腐剤	適量
金属イオン封鎖剤、pH 調整剤	適量
精製水	残量

精製水を70℃に加熱し、他成分を加え均一に溶解した後、冷却した。

[0082] [表11]

表 11 配合例 3 シャンプー (3)

配合成分	配合量(%)
ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	10.0
ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム	2.0
ジステアリン酸エチレングリコール	1.8
ラウリン酸プロピレングリコール	2.0
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	4.0
メチルポリシロキサンマイクロエマルション	1.0
本発明品(試料番号 6)	0.3
ポリクオタニウム-7	0.1
プロピレングリコール	2.0
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	0.5
オレイン酸グリセリル	0.2
クエン酸	0.8
アルギニン	0.1
塩化ナトリウム	0.4
フェノキシエタノール	0.1
安息香酸ナトリウム	0.3
エデト酸 2 ナトリウム	0.05
精製水	残量
香料	適量

精製水を70℃に加熱し、他成分を加え均一に溶解した後、冷却した。

[0083] [表12]

表 1 2 配合例 4 シャンプー (4)

配合成分	配合量(%)
本発明品 (試料番号 1)	0.3
ポリクオタニウム-7	0.1
カチオン変性フェヌグリークガム (※1)	0.2
ジステアリン酸エチレングリコール	2.0
ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム	5.0
ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム	3.0
パーム核油脂肪酸アミドプロピルベタイン	5.0
ラウリルヒドロキシスルホベタイン	1.5
ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド	3.0
オクテニルコハク酸デキストリンエステル	0.5
ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド	0.3
クエン酸	0.55
塩化ナトリウム	1.2
フェノキシエタノール	0.1
香料、色素、防腐剤	適量
金属イオン封鎖剤、pH 調整剤	適量
精製水	残量

精製水を70℃に加熱し、他成分を加え均一に溶解した後、冷却した。

※1)カチオン変性フェヌグリークガム(全成分表示名称:コロハヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド)

[0084] [表13]

表 1 3 配合例 5 シャンプー (5)

配合成分	配合量(%)
本発明品 (試料番号 2)	0.1
本発明品 (試料番号 8)	0.3
カチオン変性グアーガム (※2)	0.2
ジステアリン酸エチレングリコール	2.0
ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム	6.0
ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム	3.0
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	5.0
ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	1.5
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3.0
高重合メチルポリシロキサン	0.2
ポリオキシエチレン (4) ラウリルエーテル	0.2
塩化ナトリウム	1.2
フェノキシエタノール	0.1
香料、色素、防腐剤	適量
金属イオン封鎖剤、pH 調整剤	適量
精製水	残量

精製水を70℃に加熱し、他成分を加え均一に溶解した後、冷却した。

※2) カチオン変性グアーガム(全成分表示名称:グアーヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド)

[0085] 配合例1〜5で製造した化粧料組成物において、更にその効果を確認した結果、洗髪時の泡立ち及び泡質の改善と、洗髪及びすすぎ時の指通り、手触りなどのコンディショニング効果に優れ、更に乾燥後は櫛通り、手触りなどのコンディショニング効果に優れるものであった。

[0086] ヘアリンス

(調製)

実施例11

11-a

実施例1、2、3及び5で得られた試料番号1、4、5及び7のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を用いて下記表14の(A)に示した、アミドアミン化合物と中和剤としてクエン酸を用い中和した、ベヘン酸ジメチルアミノプロピルアミド・クエン酸塩とさらに、高級アルコール(セタノール)を含む組成のリンスを調製した。表14の(A)の成分(5)〜(9)及び(11)を80℃に加熱し、攪拌して均一にした溶液に、予め成分(13)に成分(1)を攪拌しながら加え溶解させた溶液を80℃に加熱したものを攪拌しながら加えた後、冷却しながら成分(12)を加えて均一に混合した。こうして表14の(A)に示した組成のリンスを調製し、表1中の試料番号1、4、5及び7の本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を含むリンスを順に、本発明品の処方14〜17とした。

[0087] 11-b

実施例1で得た試料番号1のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を用い、さらにカチオン性水溶性高分子としてエチレンオキサイド平均付加モル数1.8、窒素含有率1.8質量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース(カチナールHC-100;東邦化学工業(株)社製)を含む、表14の(B)に示した組成のリンスを調製した。表14の(B)の成分(5)〜(9)及び(11)を80℃に加熱し、攪拌して均一にした溶液に、予め成分(13)に成分(1)、及び(3)を攪拌しながら加え溶解させた溶液を80℃に加熱したものを攪拌しながら加えた後、冷却しながら成分(12)を加えて均一に混合し、得

られたリンスを本発明品の処方18とした。

[0088] 11-c

実施例1で得た試料番号1のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を用い、さらに両性水溶性高分子としてN-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウム- α -メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキル共重合体(Yukaformer SM; 三菱化学株式会社製)を含む、表14の(C)に示した組成のリンスを調製した。表14の(C)の成分(5)～(9)及び(11)を80℃に加熱し、攪拌して均一にした溶液に、予め成分(13)に成分(1)、及び(4)を攪拌しながら加え溶解させた溶液を80℃に加熱したものを攪拌しながら加えた後、冷却しながら成分(12)を加えて均一に混合し、得られたリンスを本発明品の処方19とした。

[0089] 11-d

実施例1で得られた試料番号1のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を用いて下記表14の(D)に示した、アミドアミン化合物と中和剤としてクエン酸を用い中和した、ベヘン酸ジメチルアミノプロピルアミド・クエン酸塩とさらには、高級アルコール(セタノール)、シリコーン(メチルポリシロキサン)を含む組成のリンスを調製した。表14の(D)の成分(5)～(11)を80℃に加熱し、攪拌して均一にした溶液に、予め成分(13)に成分(1)を攪拌しながら加え溶解させた溶液を80℃に加熱したものを攪拌しながら加えた後、冷却しながら成分(12)を加えて均一に混合し、得られたリンスを本発明品の処方20とした。

[0090] 11-e(比較品の調製)

本発明によるカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のリンスにおけるその効果を比較するため、例1で得たカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖、すなわち表1中の試料番号10及び11を用いて表14の比較品(F)に示した組成のリンスを調製した。表14中の比較品(F)の成分(5)～(9)及び(11)を80℃に加熱し、攪拌して均一にした溶液に、予め成分(13)に成分(2)を攪拌しながら加え溶解させた溶液を80℃に加熱したものを攪拌しながら加えた後、冷却しながら成分(12)を加えて均一に混合し、表1中の試料番号10及び11を含むリンスを、それぞれ比較品6及び7とした。

[0091] 11-f(比較品の調製)

さらに効果を比較する為、前記試料番号10及び11の代わりに比較例1の未精製のガラクトマンナン多糖をカチオン変性した、未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖、すなわち表1中の試料番号12及び13を用いて、表14の比較品(F)に示した組成のリンスを11-eと同様に調製し、得られたリンスをそれぞれ比較品8及び9とした。

[0092] [表14]

表 1 4 リンス処方

配合成分		配合比(%、固形分換算)				標準品 (E)	比較品 (F)
(A)	(B)	(C)	(D)				
(1)	本発明品(試料番号 1、4、5、7)				1.0	0	0
(2)	比較品(試料番号 10、11、12、13)				0	0	1.0
(3)	カチオン性水溶性高分子(カチール HC-100)	0	0.5	0	0	0	0
(4)	両性水溶性高分子(Yukaformer SM)	0	0	0.5	0	0	0
(5)	ヘン酸ジメチルアミノプロピルアミド・クエン酸塩	2.0				2.0	2.0
(6)	乳酸セチル	2.0				2.0	2.0
(7)	ポリオキシエチレン(4)ステアリルエーテル	1.0				1.0	1.0
(8)	パルミチン酸イソプロピル	1.0				1.0	1.0
(9)	セタノール	6.0				6.0	6.0
(10)	メチルポリシロキサン	0	0	0	0.8	0	0
(11)	パラオキシ安息香酸メチル	0.1				0.1	0.1
(12)	クエン酸水溶液(pH 調整用 ; pH 4.0~4.5)	適量				適量	適量
(13)	蒸留水	残量				残量	残量

[0093] (評価)

実施例12

先述の11-a~11-dで調製した各々のリンス、すなわち本発明品の処方14~20について、10名のテスターにより次に示した項目の性能評価を実施した。性能評価方法は、成分にカチオン性ポリマーを含まない表14の標準品(E)に示される組成のリンスと、それぞれ評価すべき対象のリンスとを使用し、すすぎ時の指通り、ドライヤー乾燥を行った後の使用感を、標準品(E)を基準にして、

- ・すすぎ時のすべり性(指通り)
- ・乾いた髪のコンドিশョン効果の有無(櫛通り、きしみ感など)

について比較し、それを下記表15の方法にて数値化し、評価を実施した10名のテスターの値を合計した。この評価結果を表16に示した。尚、上記標準品(E)は表14の標準品(E)中の成分(5)~(9)及び(11)を80℃に加熱し、攪拌して均一にした溶液に、80℃に加熱した成分(13)を攪拌しながら加えた後、冷却しながら成分(12)を加

えて均一に混合し調製した。

[0094] 比較例3

先述の11-e及び11-fで調製した各々のリンス、すなわち比較品6-9について、実施例12と同様に性能評価を実施し、その結果を表16中に示した。

[0095] [表15]

表 1 5 評価項目

	評価項目		
点数	指通り	櫛通り	きしみ感
+ 2	良い	良い	少ない
+ 1	やや良い	やや良い	やや少ない
0	同等	同等	同等
- 1	やや悪い	やや悪い	やや多い
- 2	悪い	悪い	多い

[0096] [表16]

表 1 6 リンス性能評価結果

		本発明品の処方							比較品			
		14	15	16	17	18	19	20	6	7	8	9
使用したカチオン性 ポリマー		試料 番号 1	試料 番号 4	試料 番号 5	試料 番号 7	試料番号 1		試料 番号 1	試料 番号 10	試料 番号 11	試料 番号 12	試料 番号 13
						HC-100 カチナール	Yukaformer SM					
すすぎ時の指通り		16	17	16	16	17	17	16	0	-2	10	9
乾燥時	櫛通り	16	16	16	17	15	15	16	-4	-3	9	10
	きしみ感	13	14	13	13	14	13	15	0	2	9	9

[0097] 表16の結果から、ガラクトマンナン含有量が80質量%以上の精製ガラクトマンナン多糖をカチオン変性させた、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を含み、さらにアミドアミン化合物、中和剤、及び高級アルコール(セタノール)を含むリンスでは、組成物のすすぎ時のすべり性が優れることが確認された。さらに、乾燥後の櫛通りの改善や、きしみ感の少なさ等のコンディショニング効果が得られることから、アミドアミン化合物、中和剤、及び高級アルコールを含む系においても、本発明品による良好な仕上がり感が確認された。

[0098] またアミドアミン化合物、中和剤、及び高級アルコールを含むリンスにおける本発明品の性能(本発明品の処方14ー20)を、ガラクトマンナン含有量が80質量%未満である未精製のガラクトマンナン多糖をカチオン変性した、試料番号12及び13の未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖(比較品の処方8ー9)と比較すると、使用時のコンディショニング効果及び使用後の仕上がり感ともに優れていることが確認された。これは本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖では、従来の、ガラクトマンナン含有量が80質量%未満である未精製のガラクトマンナン多糖をカチオン変性した未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖よりも、外皮由来の沈殿物や、タンパク質、非水溶性物質が減じており、このことによりすすぎ時に良好なすべり性が得られると同時に、使用後の仕上がり感も向上するものと考えられる。さらに、カチオン性水溶性高分子及び／又は両性水溶性高分子を併用することにより、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のもつ性能を損なうことなく、コンディショニング効果が向上することが確認された。また更に、メチルポリシロキサン等のシリコーンを配合することにより、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖のもつ性能を損なうことなく、コンディショニング効果が向上することも確認された。

[0099] (配合例6ー9)

以下に、リンス、コンディショナー等のコンディショニング効果を必要とする毛髪処理用組成物への、本発明の好適な配合例を示す。

[表17]

表 17 配合例 6 リンス (1)

配合成分	配合量(%)
オリーブ油	0.3
ステアリルアルコール	2.5
セチルアルコール	2.7
グリセリン	4.0
1,3-ブチレングリコール	5.0
加水分解コムギ	0.2
ヒドロキシステアリン酸	0.5
2-エチルヘキサン酸セチル	1.0
塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	0.2
塩化ヒドロキシプロピルトリモニウムデンプン	0.3
ベヘン酸ジメチルアミノプロピルアミド	0.5
本発明品 (試料番号 4)	1.0
L-グルタミン酸	0.5
シリコーン油	2.0
香料、色素、防腐剤	適量
精製水	残量

表17の精製水に、本発明品、塩化ヒドロキシプロピルトリモニウムデンプン、ベヘン酸ジメチルアミノプロピルアミド、加水分解コムギ、L-グルタミン酸、グリセリン、1, 3-ブチレングリコール、色素を加え80℃に保つ(水相)。残りの他の成分を混合、加熱溶解し、80℃に保つ(油相)。水相と油相を加えホモミキサーで乳化後、攪拌しながら冷却した。

[0100] [表18]

表 18 配合例 7 リンス (2)

配合成分	配合量 (%)
パルミチン酸イソプロピル	3.0
乳酸セチル	3.0
ベヘニルアルコール	2.0
ステアリルアルコール	2.0
ヒドロキシプロピルトリモニウム加水分解ケラチン	0.3
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.7
グリセリン	0.45
ミリスチン酸イソセチル	0.1
ミンク油脂肪酸エチル	0.2
自己乳化型モノステアリン酸グリセリン	0.2
本発明品 (試料番号 3)	1.2
アミノエチルアミノプロピルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体	2.0
ジメチルポリシロキサン	0.5
フェノキシエタノール	0.5
色素	適量
香料	適量
精製水	残量

表18の精製水に、本発明品、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、グリセリン、ヒドロキシプロピルトリモニウム加水分解ケラチン、フェノキシエタノール、色素を加え75℃に保つ(水相)。残りの他の成分を混合、加熱溶解し、75℃に保つ(油相)。水相と油相を加えホモミキサーで乳化後、攪拌しながら冷却した。

[0101] [表19]

表 19 配合例 8 リンス (3)

配合成分	配合量 (%)
本発明品 (試料番号 3)	0.3
本発明品 (試料番号 7)	0.4
ポリクオタニウム-7	0.2
ポリクオタニウム-22	0.1
パルミチン酸オクチル	3.0
乳酸セチル	3.0
ベヘニルアルコール	2.0
セタノール	1.5
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.0
グリセリン	0.45
ミリスチン酸イソセチル	0.1
ミンク油脂肪酸エチル	0.2
ポリオキシエチレン (4) ステアリルエーテル	0.5
ジメチルポリシロキサン	2.0
ステアリン酸グリセリル	1.0
フェノキシエタノール	0.5
色素・香料	適量
精製水	残量

常法に基づき、リンスを製造する。

[0102] [表20]

表 20 配合例 9 コンディショナー

配合成分	配合量 (%)
セタノール	1.5
ベヘニルアルコール	4.0
1,3-ブチレングリコール	1.0
グリセリン	2.0
2-エチルヘキサン酸セチル	2.0
ミリスチン酸イソセチル	0.4
ミンク油脂肪酸エチル	0.1
ポリオキシエチレン (4) ステアリルエーテル	1.0
N-(3-アルキル (12, 14) オキシ-2-ヒドロキシプロピル)-L-アルギニン塩酸塩	0.6
本発明品 (試料番号 8)	0.6
ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド	1.5
50 % 乳酸	0.9
フェノキシエタノール	0.3
安息香酸ナトリウム	0.3
香料	0.5
精製水	残量

表20の精製水に、本発明品、N-(3-アルキル (12, 14) オキシ-2-ヒドロキシプロ

ピル)ーL-アルギニン塩酸塩、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、50%乳酸、グリセリン、フェノキシエタノール、安息香酸ナトリウム、を加え70℃に保つ(水相)。残りの他の成分を混合、加熱溶解し、70℃に保つ(油相)。水相と油相を加えホモキサーで乳化後、攪拌しながら冷却した。

[0103] 配合例6ー9で製造した化粧料組成物において、更にその効果を確認した結果、すすぎ時のすべり性に優れ、乾燥後の櫛通の改善、きしみ感の少なさ等のコンディショニング効果に優れるものであった。

[0104] ヘアカラー

(調製)

実施例13

13-a

実施例1及び5で得られた試料番号1及び7のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を用いて下記表21の(A)に示した、二剤式酸化染毛剤を調製し、表1中の試料番号1及び7のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を含む二剤式酸化染毛剤を本発明品の処方21及び22とした。使用時には、この二剤式酸化染毛剤の第一剤と第二剤とを重量比1対1で混合し、毛髪に塗布した。

[0105] 13-b(比較品の調製)

比較例1で得られたガラクトマンナン含有量が80質量%未満である未精製のガラクトマンナン多糖をカチオン変性した、試料番号13の未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を用いて下記表21の比較品(C)に示した、二剤式酸化染毛剤を調製した。表1中の試料番号13の未精製カチオン変性タラガムを含む二剤式酸化染毛剤を比較品10とした。使用時には、この二剤式酸化染毛剤の第一剤と第二剤とを重量比1対1で混合し、毛髪に塗布した。

[0106] [表21]

表 2 1 二剤式酸化染毛剤の処方

配合成分		配合比(%, 固形分換算)	(A)	標準品 (B)	比較品 (C)
第一 剤	(1)	本発明品(試料番号 1、7)	0.5	0	0
	(2)	比較品(試料番号 13)	0	0	0.5
	(3)	セトステアリアルアルコール		5.0	
	(4)	POE(5)ベヘニルエーテル		2.0	
	(5)	POE(20)ステアリアルエーテル		2.0	
	(6)	高重合シリコーン		0.2	
	(7)	プロピレングリコール		2.0	
	(8)	流動パラフィン		5.0	
	(9)	28 %アンモニア水		2.0	
	(10)	トルエン-2, 5-ジアミン		1.5	
	(11)	レゾルシン		1.0	
	(12)	エデト酸二ナトリウム		0.2	
	(13)	精製水		残量	
第二 剤	(1)	過酸化水素水(35 %)		17.0	
	(2)	セタノール		2.0	
	(3)	POE(30)セチルエーテル		3.0	
	(4)	POE(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム		0.3	
	(5)	メチルパラベン		0.1	
	(6)	クエン酸 (pH 3.5)		適量	
	(7)	リン酸一水素二ナトリウム		0.1	
	(8)	エデト酸二ナトリウム		0.2	
	(9)	精製水		残量	

[0107] (評価)

実施例14

先述の13-aで調製した各々の二剤式酸化染毛剤、すなわち本発明品の処方21及び22について、10名のテスターにより次に示した項目の性能評価を実施した。

性能評価方法は、成分にカチオン性ポリマーを含まない表21の標準品(B)に示される組成の酸化染毛剤と、それぞれ評価すべき対象の酸化染毛剤とを使用し、第一剤と第二剤の等量混合液を毛髪に塗布し、室温下で30分間放置した後、40℃の流水で3分間すすぎ、ドライヤーで乾燥した。この時のすすぎ時のすべり性と染毛後の感触を、標準品(B)を基準にして、

- ・すすぎ時のすべり性
- ・染毛後の感触

について比較し、それを下記表22の方法にて数値化し、評価を実施した10名のテスターの値を合計した。この評価結果を表23に示した。尚、上記標準品(B)は13-aに準じて調製し、第一剤と第二剤とを重量比1対1で混合して毛髪に塗布した。

[0108] 比較例4

上記13-bで調製した比較品10の酸化染毛剤について、実施例14と同様に性能評価を実施し、その結果を表23中に示した。

[0109] [表22]

表 2 2 評価項目

点数	評価項目	
	すすぎ時のすべり性	乾燥後の仕上がり感
+ 2	良い	良い
+ 1	やや良い	やや良い
0	同等	同等
- 1	やや悪い	やや悪い
- 2	悪い	悪い

[0110] [表23]

表 2 3 二剤式染毛剤の性能評価結果

使用したカチオン性ポリマー	本発明品の処方		比較品
	21 試料番号 1	22 試料番号 7	10 試料番号 13
すすぎ時のすべり性	14	13	5
乾燥後の仕上がり感	12	11	4

[0111] 表23の結果より、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を染毛剤に配合した場合、損傷毛髪に対するコンディショニング効果により、すすぎ時におけるすべり性が向上し、良好な指通り感が得られた。また、乾燥後の仕上がり感も改善され、染毛剤の組成物として優れていることが確認された。さらに、未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を配合した比較品10と比べて、本発明品の処方21及び22はともに、すすぎ時のすべり性及び乾燥後の仕上がり感が向上しており、損傷毛髪においても、従来の未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖よりも優れていることが確認された。

[0112] (配合例10、11)

以下に本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖の損傷毛髪に対するコンディショニング効果を利用した、好適な配合例を示す。

[表24]

表 2 4 配合例 1 0 二剤式酸化染毛剤の処方

配合成分			配合量 (%)
第一剤	(1)	本発明品 (試料番号 2)	0.3
	(2)	ポリクオタニウム-6	0.15
	(3)	ポリクオタニウム-10	0.15
	(4)	塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.0
	(5)	POE (20) オレイルエーテル	5.0
	(6)	POE (10) ヘキシルデシルエーテル	10.0
	(7)	ラウリン酸アミドプロピルベタイン液	5.0
	(8)	セタノール	5.0
	(9)	プロピレングリコール	15.0
	(10)	ポリエチレングリコール	5.0
	(11)	チオグリコール酸ナトリウム	0.5
	(12)	アミノプロピルジメチコン	0.4
	(13)	トルエン 2,5-ジアミン	3.0
	(14)	レゾルシン	0.8
	(15)	塩酸 2,4-ジアミノフェノキシエタノール	0.2
	(16)	パラフェニレンジアミン	0.2
	(17)	メタアミノフェノール	0.2
	(18)	28%アンモニア水	5.0
	(19)	亜硫酸ナトリウム	0.5
	(20)	香料	適量
	(21)	防腐剤	適量
	(22)	精製水	残量
第二剤	(1)	過酸化水素水 (35 %)	17.0
	(2)	セタノール	1.0
	(3)	ラウリル硫酸ナトリウム	0.3
	(4)	フェナセチン	0.1
	(5)	エデト酸二ナトリウム	0.2
	(6)	精製水	残量

常法に基づき、二剤式酸化染毛剤を製造する。

[0113] [表25]

表 2 5 配合例 1 1 二剤式毛髪脱色剤の処方

配合成分			配合量(%)
第一剤	(1)	本発明品 (試料番号 7)	1.5
	(2)	加水分解コラーゲン液	3.0
	(3)	ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	30.0
	(4)	POE (2) ドデシルエーテル	15.0
	(5)	POE (10) セチルエーテル	15.0
	(6)	アミノプロピルジメチコン	0.3
	(7)	2-オクチルデカノール	4.5
	(8)	ポリエチレングリコール	5.0
	(9)	塩化トリメチルベヘニルアンモニウム	1.0
	(10)	28%アンモニア水	2.0
	(11)	アスコビン酸	0.5
	(12)	無水亜硫酸ナトリウム	0.2
	(13)	香料	適量
	(14)	防腐剤	適量
	(15)	精製水	残量
第二剤	(1)	過酸化水素水 (35 %)	15.0
	(2)	セタノール	2.0
	(3)	POE (20) セチルエーテル	3.0
	(4)	ラウリル硫酸ナトリウム	0.5
	(5)	防腐剤	0.1
	(6)	グリコール酸	適量
	(7)	リン酸一水素二ナトリウム	0.1
	(8)	エデト酸二ナトリウム	0.2
	(9)	精製水	残量

常法に基づき、二剤式毛髪脱色剤を製造する。

[0114] 配合例10～11で製造した化粧料組成物において、更にその効果を確認した結果、すすぎ時のすべり性に優れ、乾燥後の仕上がり感も改善されコンディショニング効果に優れるものであった。

[0115] (配合例12～13)

以下に、コンディショニング効果を必要とする他の毛髪処理組成物への、本発明の好適な配合例を示す。

[表26]

表 2 6 配合例 1 2 ヘアワックス

配合成分	配合量(%)
本発明品 (試料番号 1)	0.3
カチオン変性グアーガム (※3)	0.1
ポリクオタニウム-6	0.1
ポリクオタニウム-2 8	0.3
流動パラフィン	10.0
マイクロクリスタリンワックス	10.0
メチルポリシロキサン	5.0
ステアリルアルコール	3.0
プロピレングリコール	10.0
カルナバロウ	3.0
イソステアリン酸	1.0
ステアリン酸	5.0
テトラ 2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット	2.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	3.0
ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸	2.0
自己乳化型モノステアリン酸グリセリン	2.0
トリエタノールアミン	1.0
D- δ -トコフェロール	0.05
カラスムギエキス	0.1
パラオキシ安息香酸エステル	0.2
ポリアクリル酸ナトリウム	0.05
精製水	残量
香料	0.08

常法に基づき、ヘアワックスを製造する。

※3) カチオン変性グアーガム (全成分表示名称: グアーヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド)

[0116] [表27]

表 2 7 配合例 1 3 ヘアジェル

配合成分	配合量(%)
本発明品 (試料番号 3)	0.8
ポリクオタニウム-7	0.2
ポリクオタニウム-1 1	1.0
グリセリン	5.0
エタノール	20.0
ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル	1.0
香料、キレート剤	適量
精製水	残量

常法に基づき、ヘアジェルを製造する。

[0117] ボディ用洗剤

(調製)

実施例15

15-a

実施例1、2及び5で得られた試料番号1、4及び7のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を用いて表28の(A)に示した組成のボディ用洗浄剤(ボディソープ)を調製した。表28中の(A)の成分(11)を60℃に加熱し、成分(1)を攪拌しながら加え溶解させ、溶解を確認した後、50〜60℃で成分(3)〜(7)を攪拌しながら加えて均一とし、更に30〜40℃で成分(8)〜(10)を同様に攪拌しながら加え、均一に混合した。こうして表28の(A)に示した組成のボディ用洗浄剤を各々調製し、表1中の試料番号1、4及び7の本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を含むボディ用洗浄剤を順に、本発明品の処方23、24及び25とした。

[0118] [表28]

表 2 8 ボディ用洗浄剤(ボディソープ)処方

配合成分		配合比(%、固形分換算)	(A)	標準品 (B)	比較品 (C)
(1)	本発明品(試料番号 1、4、7)		0.4	0	0
(2)	比較品(試料番号 12、カチナル HC-100)		0	0	0.4
(3)	ラウリル硫酸アンモニウム		9.5	9.5	9.5
(4)	ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム		2	2	2
(5)	ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテルリン酸ナトリウム		4	4	4
(6)	ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン		3	3	3
(7)	ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド		2.7	2.7	2.7
(8)	エデト酸 2 ナトリウム		0.2	0.2	0.2
(9)	安息香酸ナトリウム		0.2	0.2	0.2
(10)	クエン酸水溶液(pH 調整用 ; pH 5.7〜6.2)		適量	適量	適量
(11)	蒸留水		残量	残量	残量

[0119] 15-b(比較品の調製)

本発明で用いるカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖の、ボディ洗浄剤におけるその効果を比較するため、比較例1で得られた試料番号12、及び他のカチオン性ポリマーとしてエチレンオキサイド平均付加モル数1.8、窒素含有率1.8質量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース(カチナル HC-100:東邦化学工業(株)社製)について表28の(C)に示した組成のボディ用洗浄剤を調製した。表28中の(C)の成分(11)を60℃に加熱し、成分(2)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶

解を確認した後、50〜60℃で成分(3)〜(7)を攪拌しながら加えて均一とし、更に30〜40℃で成分(8)〜(10)を同様に攪拌しながら加え、均一に混合した。こうして表28の(C)に示した組成のボディ用洗浄剤を調製し、それぞれ比較品11及び12とした。

[0120] (評価)

実施例16

上記15-aで得た本発明品の処方23、24及び25各々のボディ用洗浄剤について、10名のテスターにより次に示した項目の性能評価を実施した。性能評価方法は、成分にカチオン性ポリマー等の高分子化合物を含まない表28の標準品(B)に示される組成のボディ用洗浄剤と、それぞれ評価すべき対象のボディ用洗浄剤とを使用し、

- ・使用時の泡の量及び泡質
- ・使用時の使用感(すすぎ易さ、すすぎ後のつっぱり感、及びぬめり感)
- ・使用后(乾いた後)の使用感(つっぱり感、滑らかさ感、しっとり感)

について、標準品(B)の使い心地と比較し、それを下記表29及び30の方法にて数値化し、評価を実施した10名のテスターの値を合計した。この評価結果を表31に示した。なお、標準品は表28の標準品(B)の成分(11)を60℃に加熱した後、50〜60℃で成分(3)〜(7)を攪拌しながら加えて均一とし、更に30〜40℃で成分(8)〜(10)を同様に攪拌しながら加え、均一に混合し、表28の(B)に示した組成のボディ用洗浄剤を調製し、本評価の標準品とした。

[0121] [表29]

表 2 9 評価項目（使用時）

評価項目		
点数	泡の量	泡の質
+ 2	多い	良い
+ 1	やや多い	やや良い
0	同等	同等
- 1	やや少ない	やや悪い
- 2	少ない	悪い

評価項目			
点数	すすぎ易さ	すすぎ後の つっぱり感	すすぎ後の ぬめり感
+ 2	良い	少ない	少ない
+ 1	やや良い	やや少ない	やや少ない
0	同等	同等	同等
- 1	やや悪い	やや多い	やや多い
- 1	悪い	多い	多い

[0122] [表30]

表 3 0 評価項目（使用後）

評価項目			
点数	乾いた後の つっぱり感	乾いた後の 滑らかさ感	乾いた後の しっとり感
+ 2	少ない	滑らか	しっとり
+ 1	やや少ない	やや滑らか	ややしっとり
0	同等	同等	同等
- 1	やや多い	ややべたつく	ややかさつく
- 2	多い	べたつく	かさつく

[0123] 比較例5

先述の15-bで得た比較品11及び12のボディ用洗浄剤について、実施例16と同様の性能評価を行った。これらの結果を表31中に示した。

[0124] [表31]

表 3 1 ボディ用洗淨剤性能 評価結果

使用した カチオン性ポリマー		本発明品の処方			比較品	
		23	24	25	11	12
		試料 番号 1	試料 番号 2	試料 番号 4	試料 番号 12	カチオン変性 ヒドロキシ エチルセルロース (カチナル HC-100)
使用 時	泡の量	16	15	17	13	10
	泡の質	15	16	15	12	8
	すすぎ易さ	12	13	12	8	-2
	すすぎ後のつっぱり感	11	10	10	7	5
	すすぎ後のぬめり感	10	9	10	7	-6
使用 後	乾いた後のつっぱり感	11	12	11	5	-1
	乾いた後の滑らかさ感	9	9	11	6	-3
	乾いた後のしっとり感	10	11	11	7	5

[0125] 表31の結果から、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖をボディ用洗淨剤に用いた場合、使用時の使用感が良好となり、尚且つ泡の質、量が改善され、使用後の仕上がり感も向上するということが確認された。また、従来の未精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖を含む比較品11と比較した場合、使用感、泡の質、泡の量及び使用後の感触に優れることから、ガラクトマンナン含有量80質量%以上の精製ガラクトマンナン多糖をカチオン変性して得られた本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖によって性能が改善される事が示された。更に、他のカチオン性ポリマー（比較品12）と使用時及び使用後の性能を比較しても、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖が優れていることが確認された。

[0126] （配合例14～18）

以下に、本発明のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖によるコンディショニング効果と水不溶物除去による感触改善を利用した、ボディ用洗淨剤等の皮膚化粧料組成物への好適な配合例を示す。

[表32]

表 3 2 配合例 1 4 ボディ用洗浄剤 (1)

配合成分	配合量(%)
ジプロピレングリコール	2.5
スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム	2.0
ポリオキシプロピレングリセリルエーテル	1.0
イソステアリン酸	1.0
ラウリン酸	2.0
パーム脂肪酸	9.0
ミリスチン酸	10.0
ジステアリン酸エチレングリコール	1.0
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	1.0
ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	3.0
ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム	2.0
水酸化カリウム水溶液(47 %)	10.0
本発明品(試料番号 7)	0.4
エデト酸 2 ナトリウム	0.1
安息香酸ナトリウム	0.1
精製水	残量
香料	適量

常法に基づき、液体状ボディ用洗浄剤(ボディソープ)を製造する。

[0127] [表33]

表 3 3 配合例 1 5 ボディ用洗浄剤 (2)

配合成分	配合量(%)
ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテルリン酸	12.0
ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	3.0
ヤシ油脂肪酸タウリンナトリウム	2.0
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	1.0
ジステアリン酸エチレングリコール	1.5
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	3.0
プロピレングリコール	3.5
1,3 ブチレングリコール	0.5
トリエタノールアミン	4.3
本発明品(試料番号 1)	0.2
ポリクオタニウム-10	0.05
グリセリン	0.1
エデト酸 2 ナトリウム	適量
防腐剤、香料	適量
精製水	残量

常法に基づき、液体状ボディ用洗浄剤(ボディソープ)を製造する。

[0128] [表34]

表 3 4 配合例 1 6 ボディ用洗浄剤 (3)

配合成分	配合量 (%)
POE アルキル (12~14) スルホコハク酸二ナトリウム	6.0
ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム	9.0
ラウリルヒドロキシスルホベタイン	2.3
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	1.7
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3.1
ジステアリン酸エチレングリコール	3.0
本発明品 (試料番号 6)	0.2
セタノール	0.5
エデト酸 2 ナトリウム	0.2
パラオキシ安息香酸メチル	0.2
クエン酸、香料	適量
精製水	残量

常法に基づき、液体状ボディ用洗浄剤 (ボディソープ) を製造する。

[0129] [表35]

表 3 5 配合例 1 7 洗顔料 (1)

配合成分	配合量 (%)
本発明品 (試料番号 4)	0.14
本発明品 (試料番号 8)	0.06
ポリクオタニウム-7	0.2
ポリクオタニウム-10	0.05
グリセリン	4.0
スクワラン	1.0
ヤシ油脂肪酸タウリンナトリウム 2.5%液	17.0
ミリスチン酸	7.2
パルミチン酸	10.8
ポリオキシエチレン (8) ラウリルエーテル	2.0
ジステアリン酸エチレングリコール	3.0
ポリオキシエチレン (2) ラウリルエーテルリン酸	9.0
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン 3.0%液	5.0
水酸化カリウム水溶液 (4.7%)	15.3
結晶セルロース	0.1
メントール	0.2
エデト酸 2 ナトリウム	0.2
パラオキシ安息香酸メチル	0.2
精製水	残量
香料	適量

常法に基づき、洗顔料を製造する。

[0130] [表36]

表 3 6 配合例 1 8 洗顔料 (2)

配合成分	配合量 (%)
本発明品 (試料番号 1)	0.4
ポリクオタニウム-6	0.16
ポリクオタニウム-39	0.2
グリセリン	2.2
ソルビトール	0.8
ヤシ油脂肪酸グルタミン酸カリウム 25%液	10.0
ヤシ油脂肪酸タウリンナトリウム 30%液	20.0
ジステアリン酸エチレングリコール	3.0
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン 30%液	15.0
モノオレイン酸グリセリル	2.0
ステアレス-60 ミリスチングリコール	2.0
10%クエン酸水溶液	20.0
アルギニン	3.0
エドト酸 2 ナトリウム	15.0
フェノキシエタノール	2.0
精製水	2.0
香料	適量

常法に基づき、洗顔料を製造する。

[0131] 配合例14～18で製造した化粧品組成物において、更にその効果を確認した結果、使用感及び泡の質の改善効果が確認され、使用後の仕上がり感も向上するということが確認された。

[0132] (配合例19～22)

以下に、本発明の精製カチオン変性ガラクトマンナン多糖の皮膚化粧品組成物に対する感触改善を利用する他の適用例として、アフターシェーブローション等の配合例を示す。

[表37]

表 3 7 配合例 1 9 アフターシェーブローション

配合成分	配合量 (%)
カルボキシビニルポリマー	0.3
オレイン酸イソデシル	8.0
パルミチン酸 2-ヘキシルデシル	3.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル (18)	3.0
オクチルドデカノール	4.0
グリセリン	3.0
セタノール	1.0
エタノール	3.0
本発明品 (試料番号 9)	1.0
パラオキシ安息香酸メチル	0.2
スクワラン	0.2
加水分解シルク	0.2
メントール	適量
色素	適量
香料	適量
25%苛性ソーダ (pH 調整 ; pH 5.7~6.2)	適量
蒸留水	残量

常法に基づき、液体状アフターシェーブローションを製造する。

[0133] [表38]

表 38 配合例 20 メーキャップローション

配合成分	配合量(%)
本発明品 (試料番号 6)	0.05
本発明品 (試料番号 7)	0.05
未精製カチオン変性タラガム (※4)	0.1
ポリクオタニウム-7	0.4
グリセリン	0.7
スクワラン	0.3
1,3-ブタンジオール	2.0
エチルアルコール	6.0
ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油	0.5
ポリオキシエチレン(8)セチルエーテル	0.2
オクチルドデカノール	0.2
ビタミンEアセテート	0.05
メチルパラベン	0.2
タルク	0.9
黄酸化鉄	0.05
赤酸化鉄	0.02
黒酸化鉄	0.01
香料	適量
精製水	残量

常法に基づき、メーキャップローションを製造する。

※4) 未精製カチオン変性タラガム (全成分表示名称; カエサルピニアスピノサヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド)

[0134] [表39]

表 3 9 配合例 2 1 ファンデーション

配合成分	配合量(%)
本発明品 (試料番号 4)	0.2
ポリクオタニウム-7	0.1
ポリクオタニウム-3 9	0.1
メチルフェニルポリシロキサン	18.0
ジメチルポリシロキサン	7.0
スクワラン	2.0
セチルイソオクタネート	2.0
有機変性ベントナイト	1.8
ジグリセリンジイソステアレート	1.6
1,3-ブタンジオール	4.0
シリコーン処理タルク	10.0
シリコーン処理セリサイト	12.0
シリコーン処理酸化チタン	8.0
シリコーン処理黄酸化鉄	2.2
シリコーン処理赤酸化鉄	0.7
ステアリン酸モノグリセリド	1.0
メチルパラベン	0.2
香料	適量
精製水	残量

常法に基づき、ファンデーションを製造する。

[0135] [表40]

表 4 0 配合例 2 2 入浴剤

配合成分	配合量(%)
本発明品 (試料番号 7)	0.15
未精製カチオン変性ローカストビーンガム (※5)	0.15
パルミチン酸マグネシウム	2.0
ステアリン酸カルシウム	3.0
流動パラフィン	9.0
セタノール	2.0
カルボキシビニルポリマー	0.15
トリエタノールアミン	0.13
スクワラン	2.0
香料	適量
パラオキシ安息香酸メチル	0.2
蒸留水	残量

常法に基づき、入浴剤を製造する。

※5) 未精製カチオン変性ローカストビーンガム (全成分表示名称; ローカストビーン

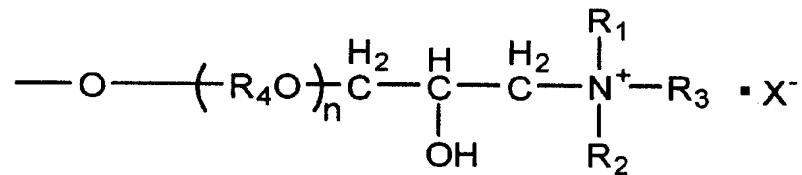
ヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド)

請求の範囲

- [1] 粗製ガラクトマンナン多糖を精製することにより得られる、マンノースを構成単位とする主鎖にガラクトース単位が側鎖として構成された、ガラクトマンナン含有量が80質量%以上である精製ガラクトマンナン多糖であって、該精製ガラクトマンナン多糖の水酸基の一部が、下記化学式(1)で表される第4級窒素含有基で置換されており、該第4級窒素含有基由来のカチオン電荷量が0.1〜3.0meq/gであるカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖。

[化1]

化学式 (1)



(式中 R_1 、 R_2 は各々炭素数1〜3個のアルキル基、 R_3 は炭素数1〜24のアルキル基を示し、 X^- は陰イオンを示す。 n は、 $n=0$ 又は $n=1$ 〜30を示し、 $n=1$ 〜30の時、 $(\text{R}_4\text{O})_n$ は炭素数2〜4のアルキレンオキシドの重合体残基であって、単一のアルキレンオキシドからなるポリアルキレングリコール鎖及び／又は2種類以上のアルキレンオキシドからなるポリアルキレングリコール鎖を示す。)

- [2] ガラクトマンナン含有量が80質量%以上である精製ガラクトマンナン多糖の水溶液が、キサンタンガム及び／又はカラギーランの水溶液とゲルを形成することのできるガラクトマンナン多糖である請求項1記載のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖。
- [3] ガラクトマンナン含有量が80質量%以上である精製ガラクトマンナン多糖が、マンノースを構成単位とする主鎖に、ガラクトース単位が側鎖として構成された、マンノースとガラクトースの組成比が4対1のガラクトマンナン多糖である請求項1または2記載のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖。
- [4] マンノースとガラクトースの組成比が4対1のガラクトマンナン多糖が、多年草の豆科植物であるローカストビーン(学名 *Ceratonia Siliqua*)の種子の胚乳部分より得られる天然水溶性ガムである請求項1〜3記載のカチオン変性精製ガラクトマンナン多

糖。

- [5] ガラクトマンナン含有量が80質量%以上である精製ガラクトマンナン多糖が、マンノースを構成単位とする主鎖に、ガラクトース単位が側鎖として構成された、マンノースとガラクトースの組成比が3対1のガラクトマンナン多糖である請求項1または2記載のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖。
- [6] マンノースとガラクトースの組成比が3対1のガラクトマンナン多糖が、豆科植物であるタラ(学名 *Caesalpinia Spinosa*)の種子の胚乳部分より得られる天然水溶性ガムである請求項1、2又は5記載のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖。
- [7] 精製ガラクトマンナン多糖中の水酸基を第4級窒素含有基で置換するに当たりグリシジルトリアルキルアンモニウム塩または、3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩をガラクトマンナン多糖と反応させることで製造することができる請求項1-6記載のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖。
- [8] 精製ガラクトマンナン多糖のカチオン変性が、精製ガラクトマンナン多糖に含まれる水酸基の一部に、炭素数2-4のアルキレンオキシドを付加した後、カチオン変性剤としてグリシジルトリアルキルアンモニウム塩または、3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩を用いてなされたものである請求項1-7記載のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖。
- [9] 請求項1-8記載のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖を含有する化粧品組成物。
- [10] 請求項1-8記載のカチオン変性精製ガラクトマンナン多糖の含有量が組成物全体を100質量%として、0.05-5質量%である請求項9記載の化粧品組成物。
- [11] さらに他のカチオン性水溶性高分子及び／又は両性水溶性高分子を、組成物全体を100質量%として、5質量%以下含有することを特徴とする請求項9または10記載の化粧品組成物。
- [12] アミドアミン化合物と有機酸及び／又は無機酸等の中和剤とさらに、高級脂肪酸及び／又は高級アルコールを含むことを特徴とする請求項9-11のうちいずれか一項記載の化粧品組成物。
- [13] シリコーンをさらに配合することを特徴とする請求項9-12のうちいずれか一項記載

の化粧品組成物。

- [14] 請求項9～13記載の化粧品組成物が毛髪処理用組成物である化粧品組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08B37/00, A61K7/00, 7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08B37/00, A61K7/00, 7/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG), JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-36403 A (Taiyo Kagaku Co., Ltd.), 10 February, 1998 (10.02.98), Full text (Family: none)	1-7, 9-11, 13, 14
Y		1-14
Y	JP 2003-327603 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP 07-17825 A (Nichiden Kagaku Kabushiki Kaisha), 20 January, 1995 (20.01.95), Full text (Family: none)	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April, 2005 (14.04.05)

Date of mailing of the international search report

10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000995

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-103724 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Full text (Family: none)	1-14
Y	WO 1998/018828 A1 (RHONE-POULENC INC.), 07 May, 1998 (07.05.98), Full text; particularly, pages 1, 14 & EP 934343 A1	1-14
Y	JP 05-239106 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 September, 1993 (17.09.93), Full text (Family: none)	1-14
A	JP 11-507406 A (CIBUS PHARMACEUTICAL, INC.), 29 June, 1999 (29.06.99), Full text & WO 1996/040163 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08B37/00, A61K7/00, 7/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08B37/00, A61K7/00, 7/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)、JICST ファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-36403 A (太陽化学株式会社) 1998. 02. 10 全文 (ファミリーなし)	1-7, 9-11, 13, 14
Y		1-14
Y	JP 2003-327603 A (東邦化学工業株式会社) 2003. 11. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 04. 2005

国際調査報告の発送日

10. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

刈野 留香

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4 P

9048

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 07-17825 A (日澱化学株式会社) 1995.01.20, 全文 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2000-103724 A (東邦化学工業株式会社) 2000.04.11, 全文 (ファミリーなし)	1-14
Y	WO 1998/018828 A1 (RHONE-POULENC INC.) 1998.05.07, 全文 特に、 1, 14 頁 & EP 934343 A1	1-14
Y	JP 05-239106 A (三菱レイヨン株式会社) 1993.09.17, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 11-507406 A (サイバス・ファーマスーティカル・インコーポレイテッド) 1999.06.29, 全文 & WO 1996/040163 A1	1-14